

IV.1. Caractérisation rhéologique du NR pur et chargé - Résultats

Le deuxième matériau de l'étude est le caoutchouc naturel, noté NR dans la suite. Cette partie concerne la caractérisation rhéologique en rhéométrie capillaire d'un NR pur et d'un NR chargé à 33% en masse en noir de carbone.

IV.1.1. Caractérisation du NR pur

De même qu'elle a été effectuée pour le SBR, une étude du NR pur est réalisée en premier dans le but de distinguer les phénomènes dus à la présence de charges de ceux intrinsèques à la matrice NR. Dans cette partie est détaillée la caractérisation rhéologique du NR pur pour la gamme de température de 90°C à 50°C.

IV.1.1.1 Dépouillement pour chaque température

De même que pour le SBR, on présente tout d'abord, pour chacune des températures d'essai, le dépouillement réalisé pour l'obtention des courbes d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent obtenues pour chacun des diamètres utilisés.

IV.1.1.1.a. Température de 90°C

L'obtention de paliers de pression stables dans le temps (Fig.IV.1) permet de confirmer que l'écoulement est établi. Notons néanmoins qu'une moins bonne stabilité est obtenue avec le NR, comparé au SBR.

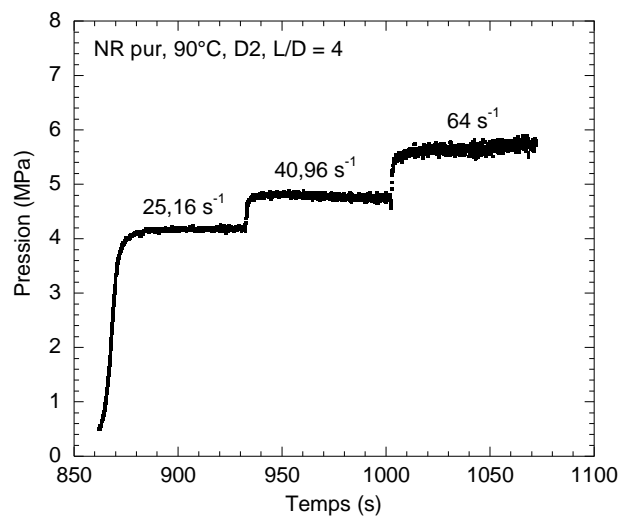


Fig. IV.1. Evolution de la pression en fonction du temps (SBR pur, $T^{\circ} = 90^{\circ}C$, D2, L/D = 4)

Les valeurs des pressions pour les différents rapports L/D et différents diamètres à la température de 90°C sont en Annexe IV.1.1.

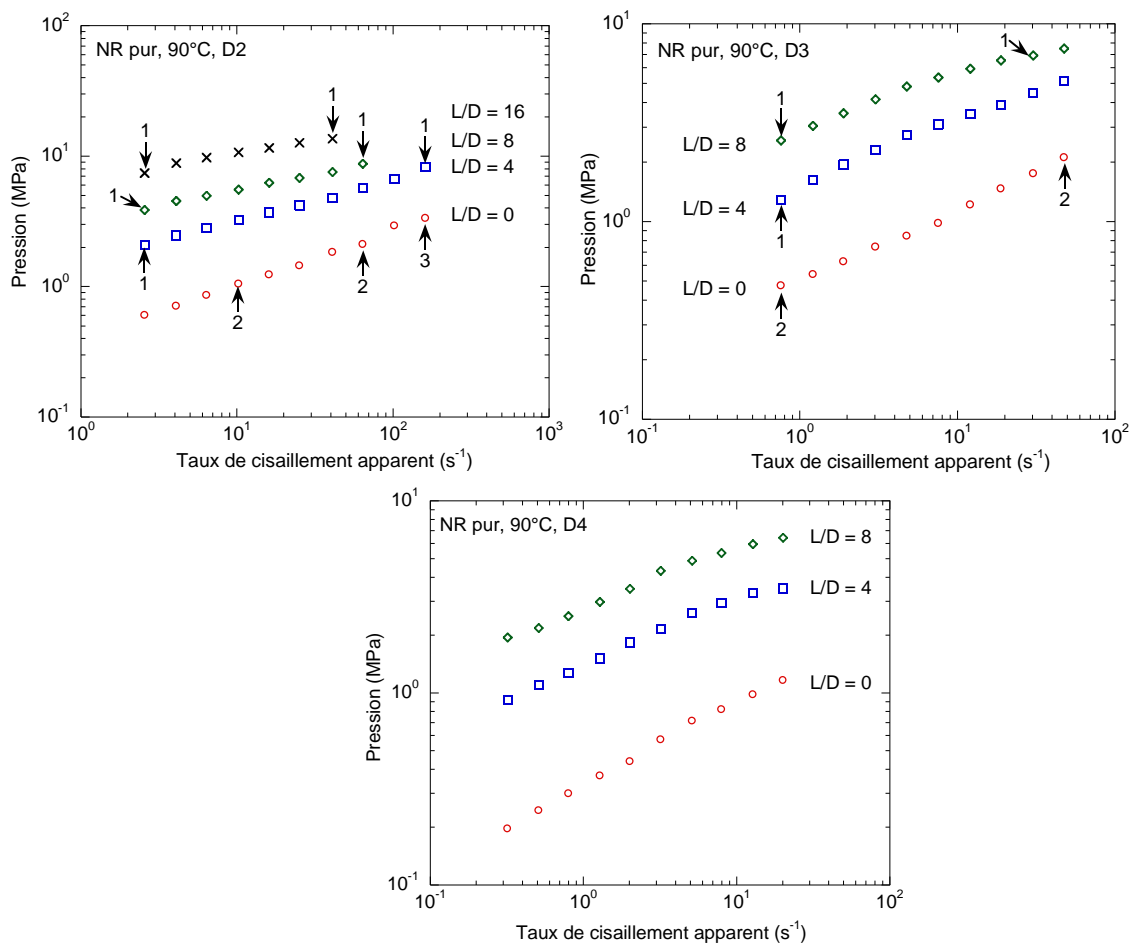
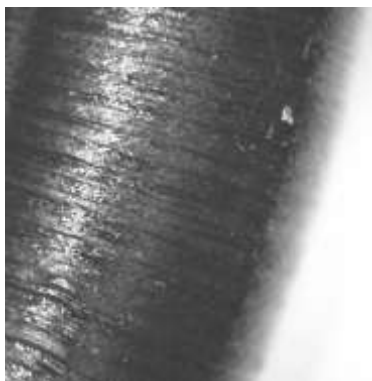


Fig. IV.2. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR pur, T°=90°C)

Pour tous les diamètres, la pression augmente avec le taux de cisaillement et est d'autant plus élevée que la longueur du capillaire est grande (Fig.IV.2).

L'aspect des joncs a été observé et indiqué sur une partie des courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour chacun des diamètres et rapport L/D. Une numérotation a été adoptée pour désigner les différents aspects observés dont voici la signification :

- 1 : aspect lisse
- 2 : défaut de type surface
- 3 : défaut volumique.



90°C, D3, (2) : défaut de surface



90°C, D2, (3) : défaut volumique

Notons que les points sans numérotations sont des points pour lesquels l'aspect du jonc n'a pas pu être déterminé.

Afin de corriger les effets d'entrée et dans le but de déterminer la contrainte réelle à la paroi, la correction de Bagley est appliquée. Les points expérimentaux sont correctement alignés (Fig.IV.3). Notons que la régression est supérieure ou égale à 0,998.

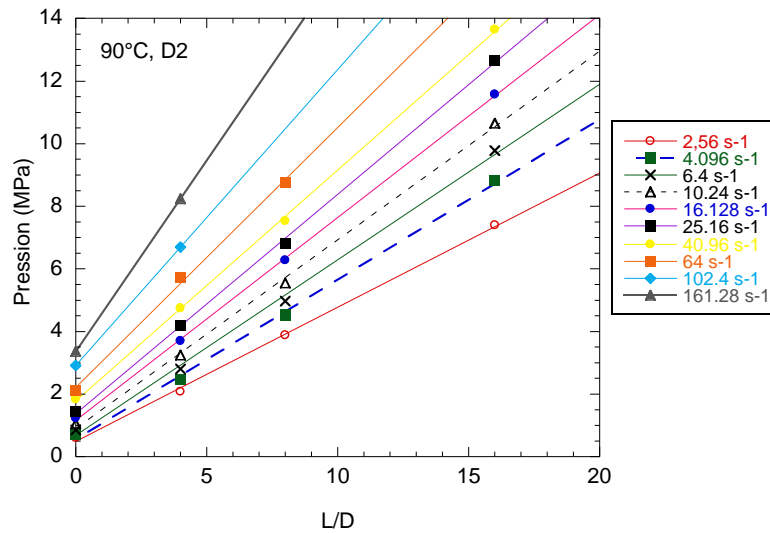


Fig. IV.3. Courbes de Bagley (NR pur, $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$, D2, $L/D = 0, 4, 8$ et 16)

La contrainte réelle à la paroi est déterminée à l'aide des pentes des droites correspondant à chaque taux de cisaillement et son évolution est tracée à la Figure IV.4. Comme pour le SBR pur, une rupture de pente est observée, dans le cas des diamètres de 3 et 4 mm ici.

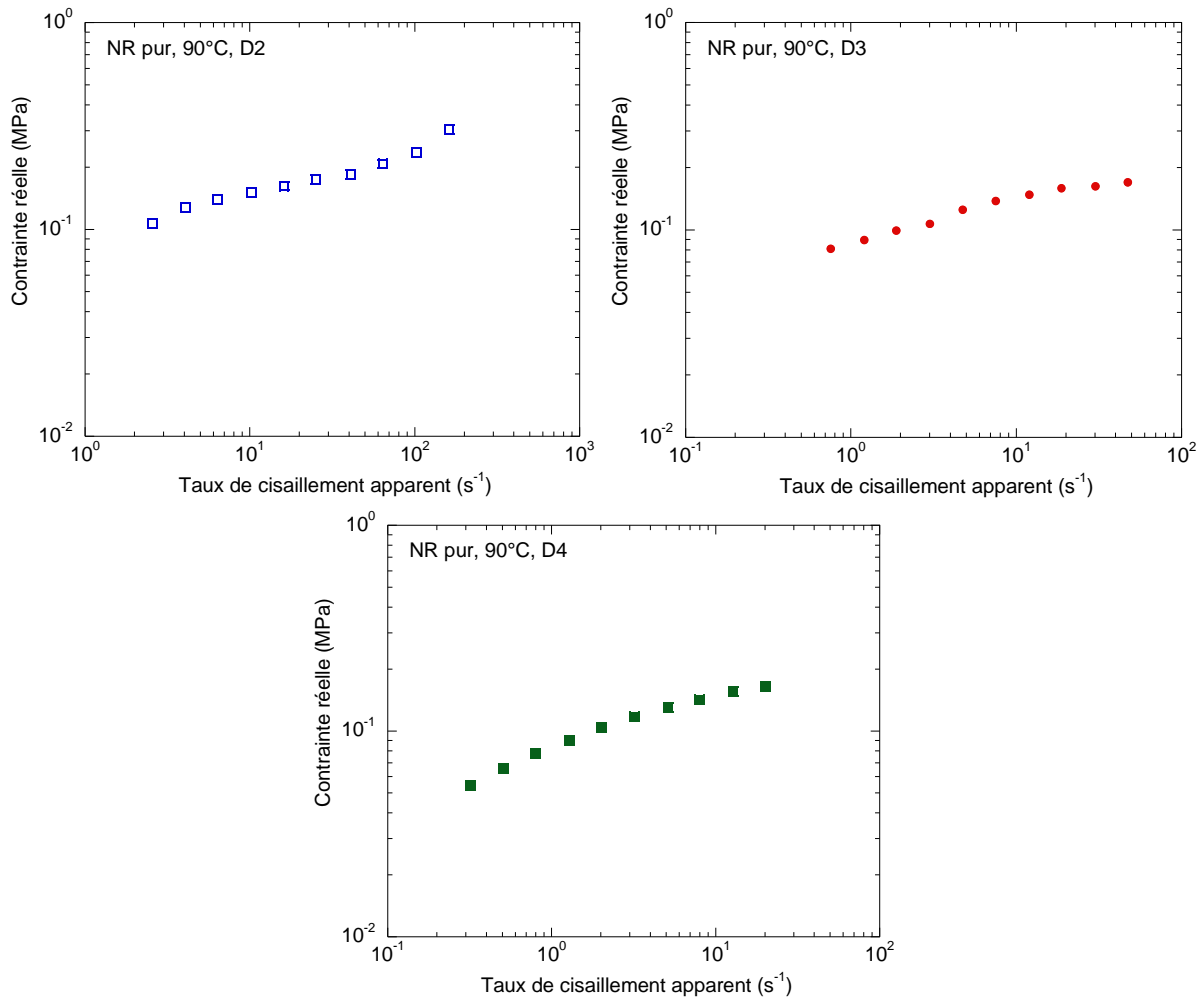


Fig.IV.4. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$)

Si l'on compare les courbes d'écoulement correspondant aux différents diamètres, on obtient une bonne superposition (Fig.IV.5).

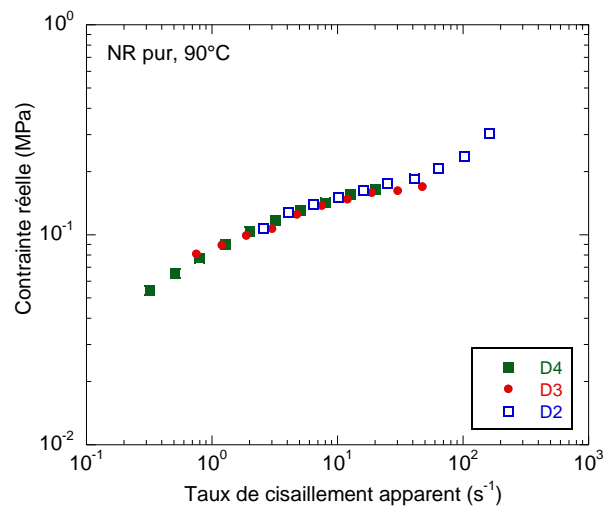


Fig.IV.5. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$)

On remarque, aux hauts taux de cisaillements, une augmentation de la contrainte, avec une pente supérieure à celle observée à faible cisaillement. On peut donc penser que cette reprise de contrainte est due à un rhéodurcissement du matériau. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (Chapitre I, §I.1.3), certains auteurs (Folt et al., 1971 a), lors de la caractérisation d'un NR cru en rhéométrie capillaire, ont constaté une augmentation de la pression importante lors de l'écoulement. Les auteurs ont analysé cela comme étant le signe de la mise en place d'un phénomène de cristallisation. Le caoutchouc naturel est capable de cristalliser lors d'un écoulement en rhéométrie capillaire grâce à la grande stéréorégularité du NR et à la combinaison de deux phénomènes : les pressions élevées et l'orientation des chaînes lors de l'écoulement au travers de telles géométries. Dans la littérature, ce phénomène de cristallisation sous contrainte est souvent mis en évidence sur les courbes de viscosité où une augmentation est constatée. Il semble donc que l'on ait un comportement en deux parties avec une première partie sans rhéodurcissement et une deuxième partie avec du rhéodurcissement correspondant à un phénomène de cristallisation sous contrainte.

IV.1.1.1.b. Température de 70°C

Les valeurs de pression pour les différents diamètres et rapports L/D sont en Annexe IV.2.1.

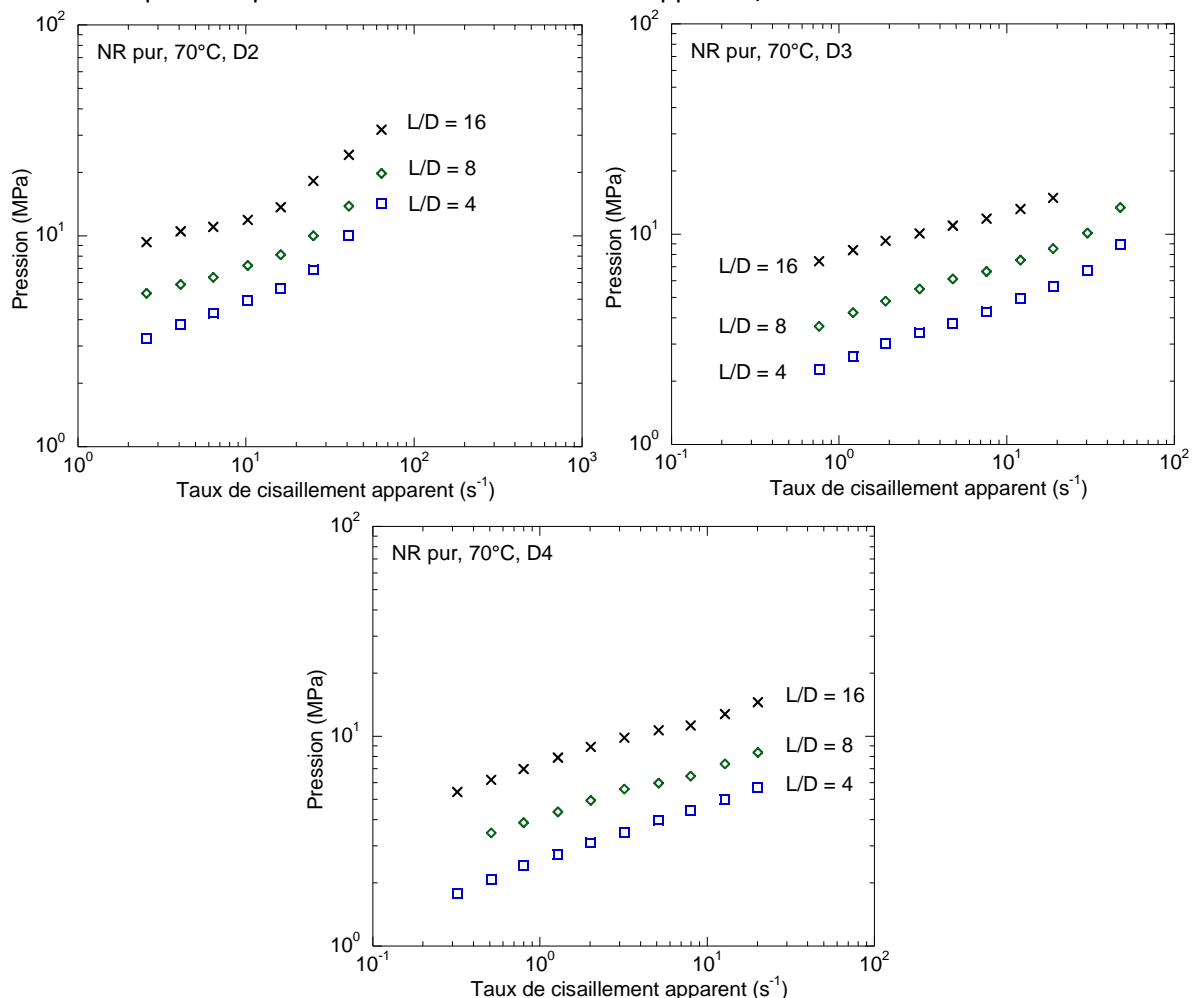


Fig. IV.6. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR pur, T=90°C)

On remarque sur les courbes d'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent, une montée de la pression importante, pour les diamètres de 2 et 3 mm, aux hauts taux de cisaillements (Fig.IV.6).

La figure IV.7 montre les courbes de contraintes obtenues après corrections de Bagley. Le comportement en deux parties (avec et sans rhéodurcissement) est ici confirmé et est plus visible lorsque l'on superpose les trois diamètres (Fig.IV.8).

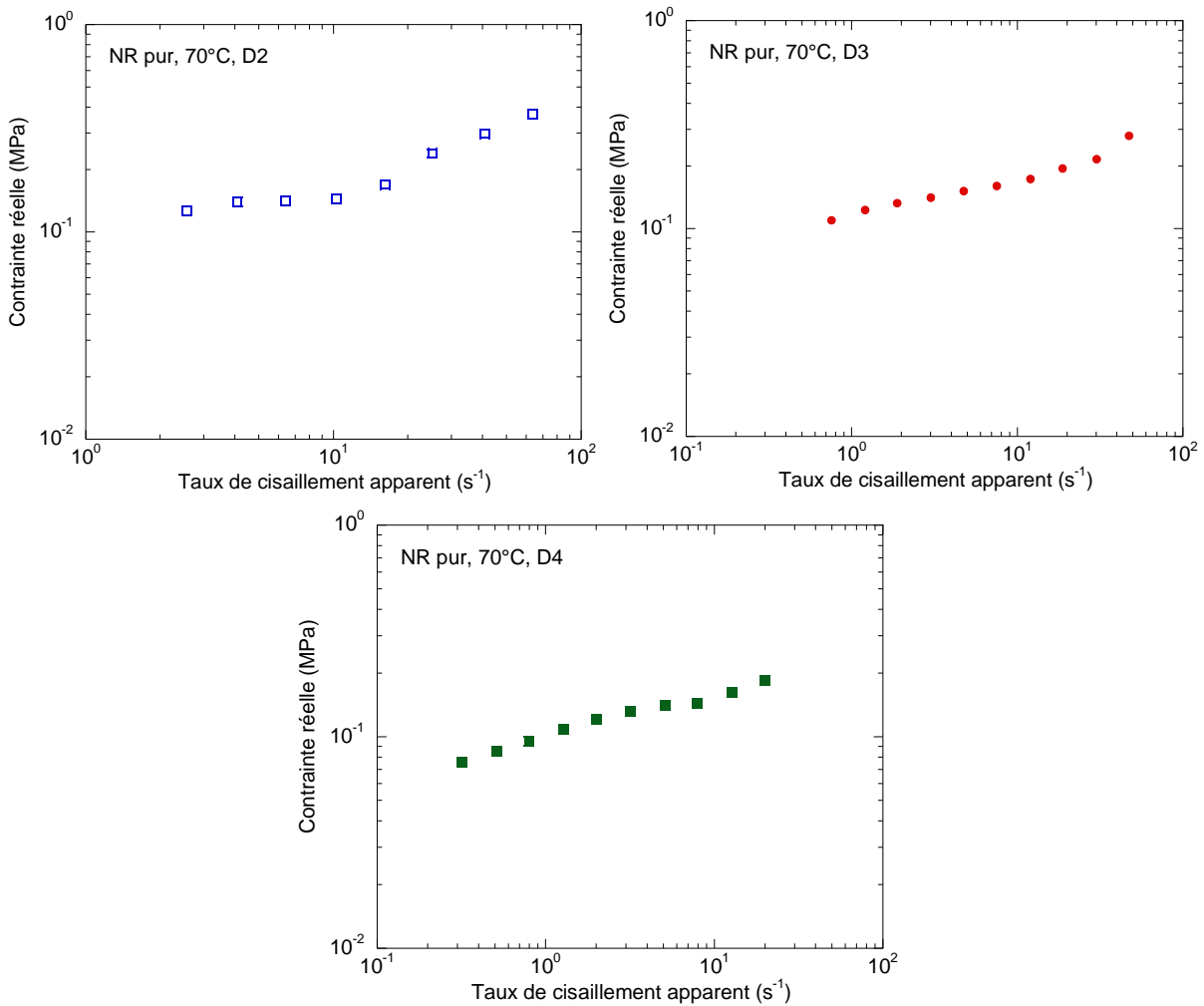


Fig.IV.7. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur, T° = 70°C)

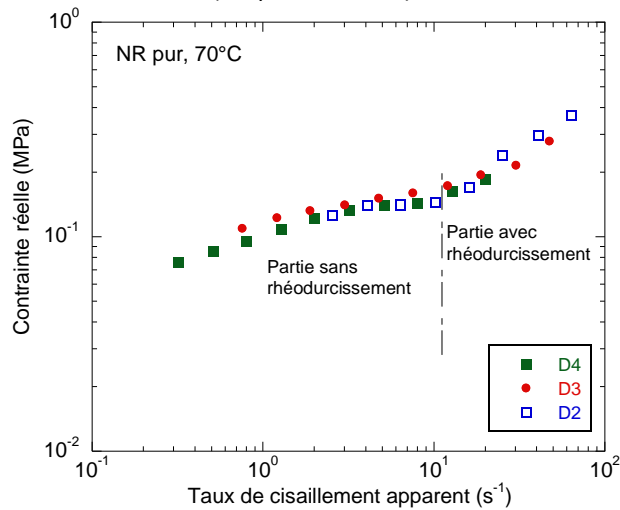


Fig.IV.8. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR pur, T° = 70°C)

Dans la littérature, la mise en place du phénomène de cristallisation sous contrainte est mise en évidence par une augmentation de la viscosité. En dépouillant la courbe de contrainte en termes de viscosité sur toute la gamme des taux de cisaillements balayée, on obtient l'évolution de viscosité apparente suivante (Fig.IV.9) :

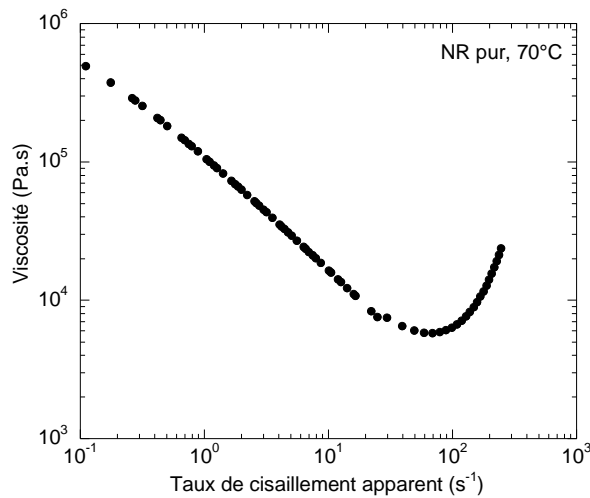


Fig.IV.9. Courbe de viscosité apparente (NR pur, 70°C)

On observe, comme dans la littérature (Folt et al., 1971), une augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement. L'hypothèse d'une cristallisation sous contrainte pour expliquer le phénomène de rhéodurcissement observé semble donc être confirmée.

Dans la suite, nous utiliserons la partie de courbe sans rhéodurcissement pour la détermination de la loi de viscosité et nous analyserons indépendamment le phénomène de rhéodurcissement à l'aide de la deuxième partie de courbe.

IV.1.1.1.c. Température de 50°C

Les valeurs de pression pour les différents rapports L/D sont en Annexe IV.3.1.

Comme précisé plus haut, lors de la caractérisation en rhéométrie capillaire du NR pur, nous rencontrons des problèmes de stabilité de la pression et/ ou de non répétabilité. Ces phénomènes se font de plus en plus ressentir lorsque la température diminue. La caractérisation à 50°C, étant devenue difficile, n'a été effectuée que pour le diamètre de 4 mm (Fig.IV.10).

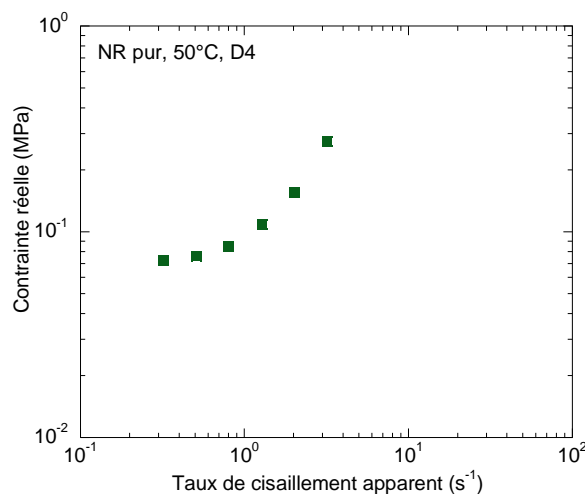


Fig.IV.10. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour le diamètre de 4 mm (NR pur, T° = 50°C)

A la température de 50°C, seule la partie avec le phénomène de rhéodurcissement du matériau est visible. Les instabilités observées sur la pression sont donc certainement dues au phénomène de rhéodurcissement qui a lieu dès les faibles taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = 0,41 \text{ s}^{-1}$) à 50°C.

IV.1.1.2 Etude de l'effet de la température

Les courbes de contraintes pour les différents diamètres aux trois températures sont reportées figure IV.11. Contrairement au SBR pour lequel les courbes de contraintes étaient bien distinctes les unes des autres pour les différentes températures (à faible taux de cisaillement), dans le cas du NR pur, peu de différence est observée entre les températures de 90°C et de 70°C. Concernant la courbe de contrainte à 50°C, on remarque qu'elle vient croiser celle à 70°C. La caractérisation à 50°C n'est donc pas exploitable pour la superposition temps-température.

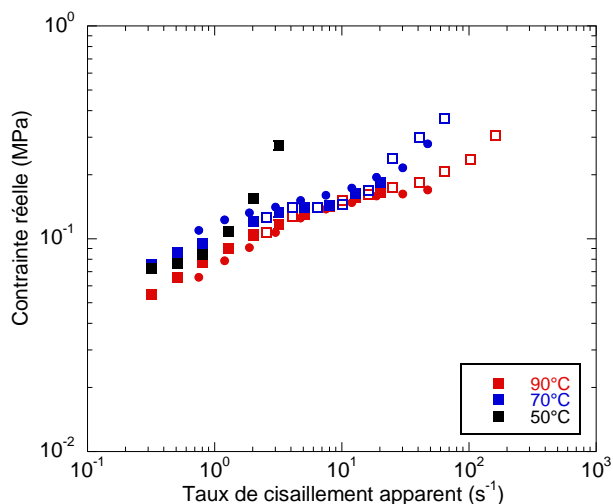


Fig.IV.11. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (NR pur) (symboles : ■ = D4, ● = D3, □ = D2)

Comme pour le SBR, une superposition temps-température est réalisée afin d'obtenir le comportement thermodépendant (Fig.IV.12). La courbe à la température de 70°C est celle prise comme courbe de référence. On constate que le principe de superposition temps-température s'applique correctement sur toute la gamme de cisaillement, aussi bien avant qu'après le rhéodurcissement.

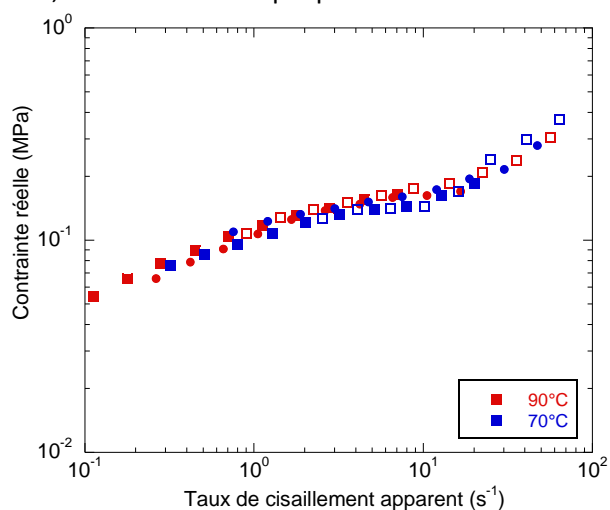


Fig.IV.12. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (NR pur, $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$) (symboles : ■ = D4, ● = D3, □ = D2)

On trouve une valeur du coefficient de glissement, a_T , de 0,35 pour la température de 90°C.

La thermodépendance du coefficient de glissement a_T peut être définie par une loi d'Arrhénius (Eq.IV.1):

$$a_T(T) = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{Eq.IV.1})$$

On trouve une énergie d'activation de 54 000 J/mol. Dimier (2003) obtient des valeurs d'énergie d'activation de 68 100 J/mol et de 53 680 J/mol respectivement pour un caoutchouc naturel cru et pour un caoutchouc naturel contenant de l'acide stéarique (2 pce) et de l'oxyde de zinc (5 pce). Portal (2008) obtient, quant à lui, pour un caoutchouc naturel cru, une énergie d'activation de 43 500 J/mol.

IV.1.1.3 Courbe de viscosité

La courbe maîtresse de la figure IV.12 va nous servir à déterminer le comportement visqueux du NR pur à l'aide des données de la partie sans rhéodurcissement. Après avoir effectué les corrections de Rabinowitsch pour corriger le taux de cisaillement apparent, nous pouvons tracer la courbe de viscosité (Fig.IV.13).

En première approximation, on peut utiliser la loi puissance (Eq.IV.2) pour décrire l'évolution de la viscosité, car elle permet d'obtenir de façon assez simple les valeurs de consistance et d'indice de pseudo-plasticité.

$$\eta = K \dot{\gamma}^{m-1} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

où η : viscosité (Pa.s)
 K : consistance (Pa.s^m)
 m : indice de pseudo-plasticité

On obtient ici $m = 0,216$ et $K = 100\,000 \text{ Pa.s}^m$. Ramos de Valle et Aramburo (1981), pour un NR cru, obtiennent des valeurs d'indices de pseudoplasticité variant entre 0,24 et 0,12 pour des températures variant respectivement de 120°C à 140°C. Ils ne donnent malheureusement pas les valeurs de consistances correspondantes. Dimier et al. (2004) utilisent un lissage de type loi de Carreau-Yasuda et obtiennent un indice de pseudoplasticité de 0,22 et viscosité limite de 120 000 Pa.s.

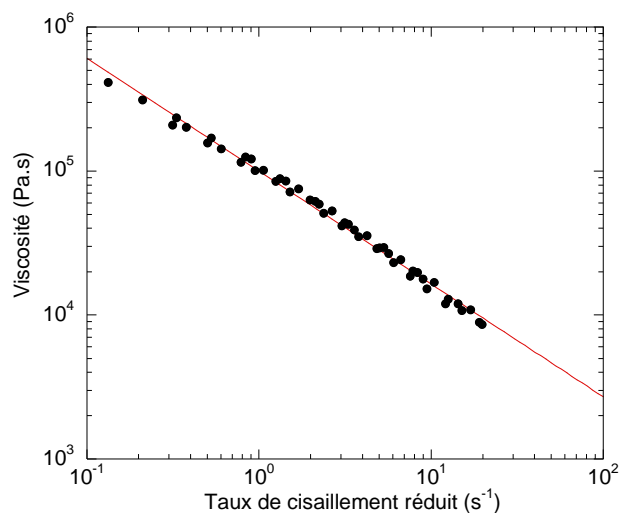


Fig.IV.13. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance (NR pur)

IV.1.2. Caractérisation du NR chargé

Après avoir caractérisé le NR pur, nous caractérisons le mélange NR/noir de carbone, chargé à 33 % en masse de noir de carbone, appelé dans la suite « NR chargé ». Ce mélange est celui qui est utilisé dans les applications finales dans l'industrie du pneumatique.

IV.1.2.1 Dépouillement pour chaque température

On présente ici, pour chacune des températures d'essai, le dépouillement réalisé pour l'obtention des courbes d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent obtenues pour chacun des diamètres utilisés.

IV.1.2.1.a. Température de 90°C

L'obtention de paliers de pression stables dans le temps (Fig.IV.14) permet de confirmer que l'écoulement est établi. Les valeurs des pressions pour les différents rapports L/D et différents diamètres à la température de 90°C sont en Annexe IV.4.1.

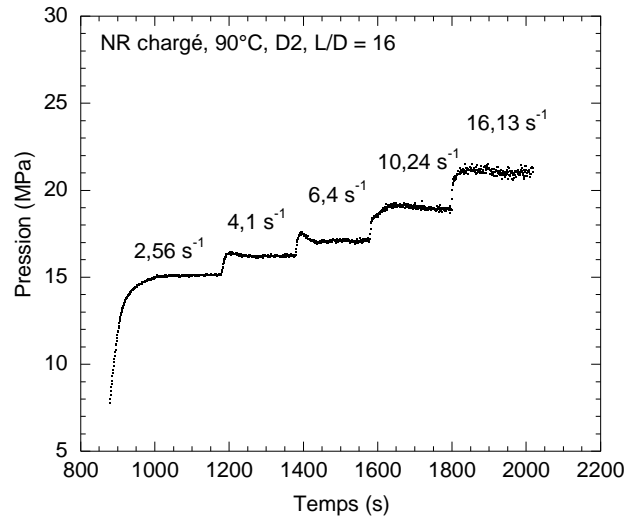


Fig. IV.14. Evolution de la pression en fonction du temps (NR chargé, $T^{\circ} = 90^{\circ}C$, D2, L/D = 16)

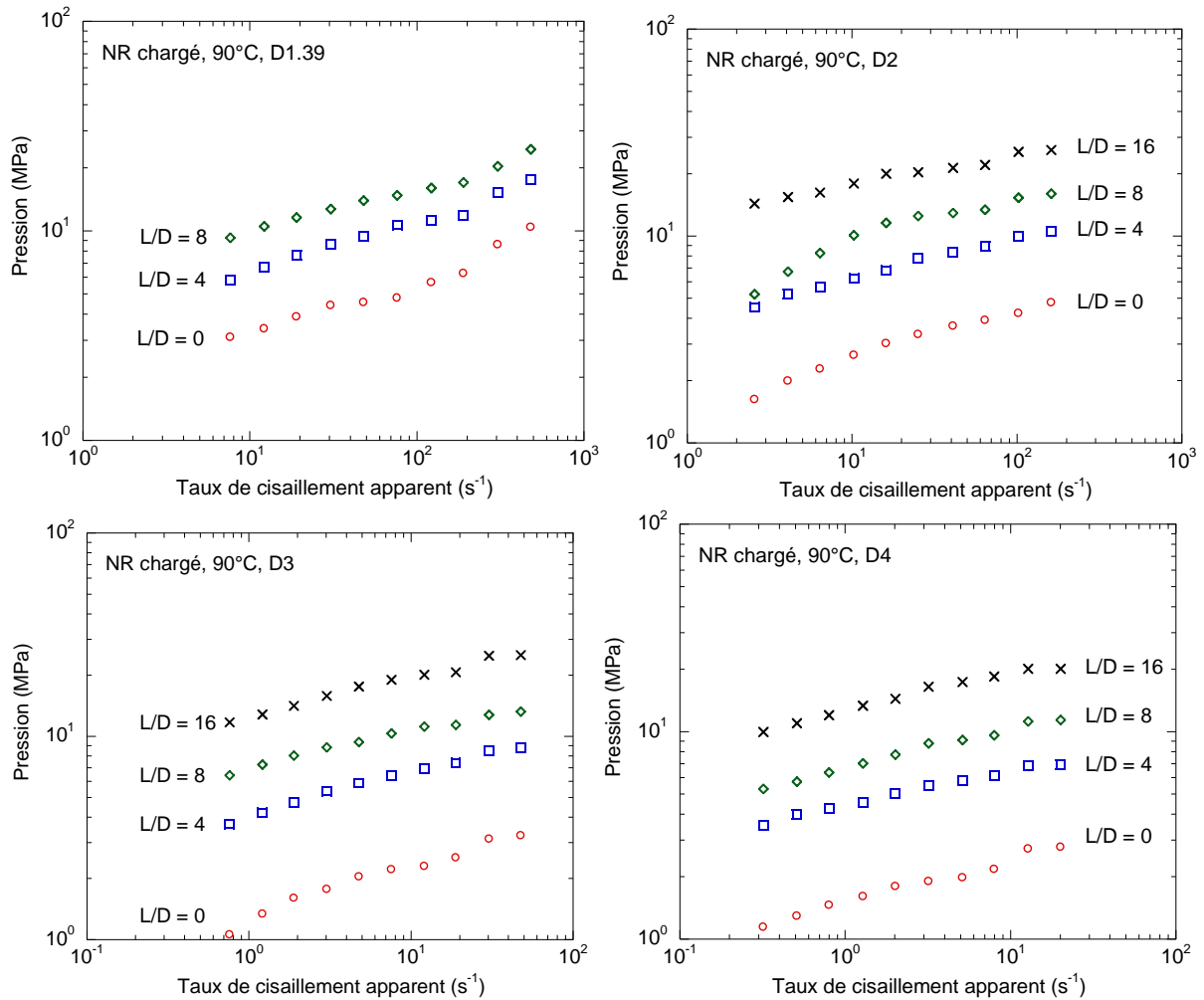


Fig.IV.15. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR chargé, T°=90°C)

Comme nous avons pu l'observer sur les courbes de pression du NR pur, on remarque encore ici une augmentation de la pression importante dans le cas du diamètre 1,39 mm (Fig IV.15). Cette augmentation est attribuée au rhéodurcissement.

Afin de corriger les effets d'entrée et dans le but de déterminer la contrainte réelle à la paroi, la correction de Bagley est appliquée. Les points expérimentaux sont correctement alignés (Fig.IV.16). Notons que la régression est supérieure ou égale à 0,998.

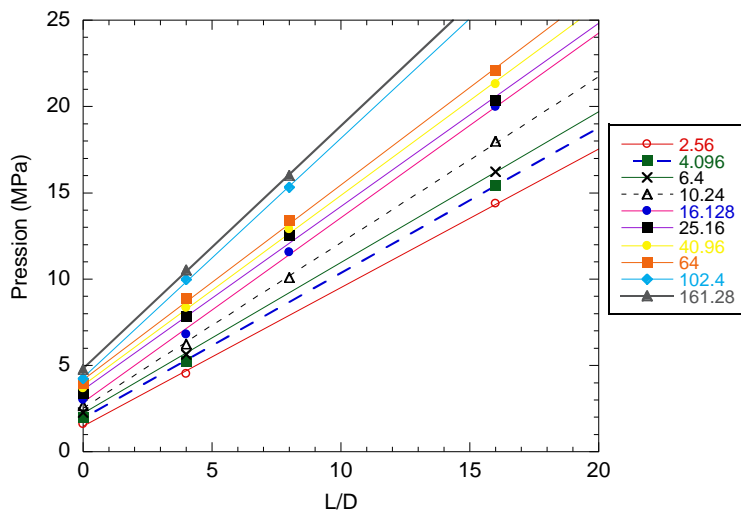


Fig. IV.16. Courbes de Bagley (NR chargé, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$, D_2 , $L/D = 0, 4, 8$ et 16)

Le rhéodurcissement, observé sur les courbes de pression pour le diamètre de 1,39 mm, se retrouve aussi sur la courbe d'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement apparent (Fig IV.17).

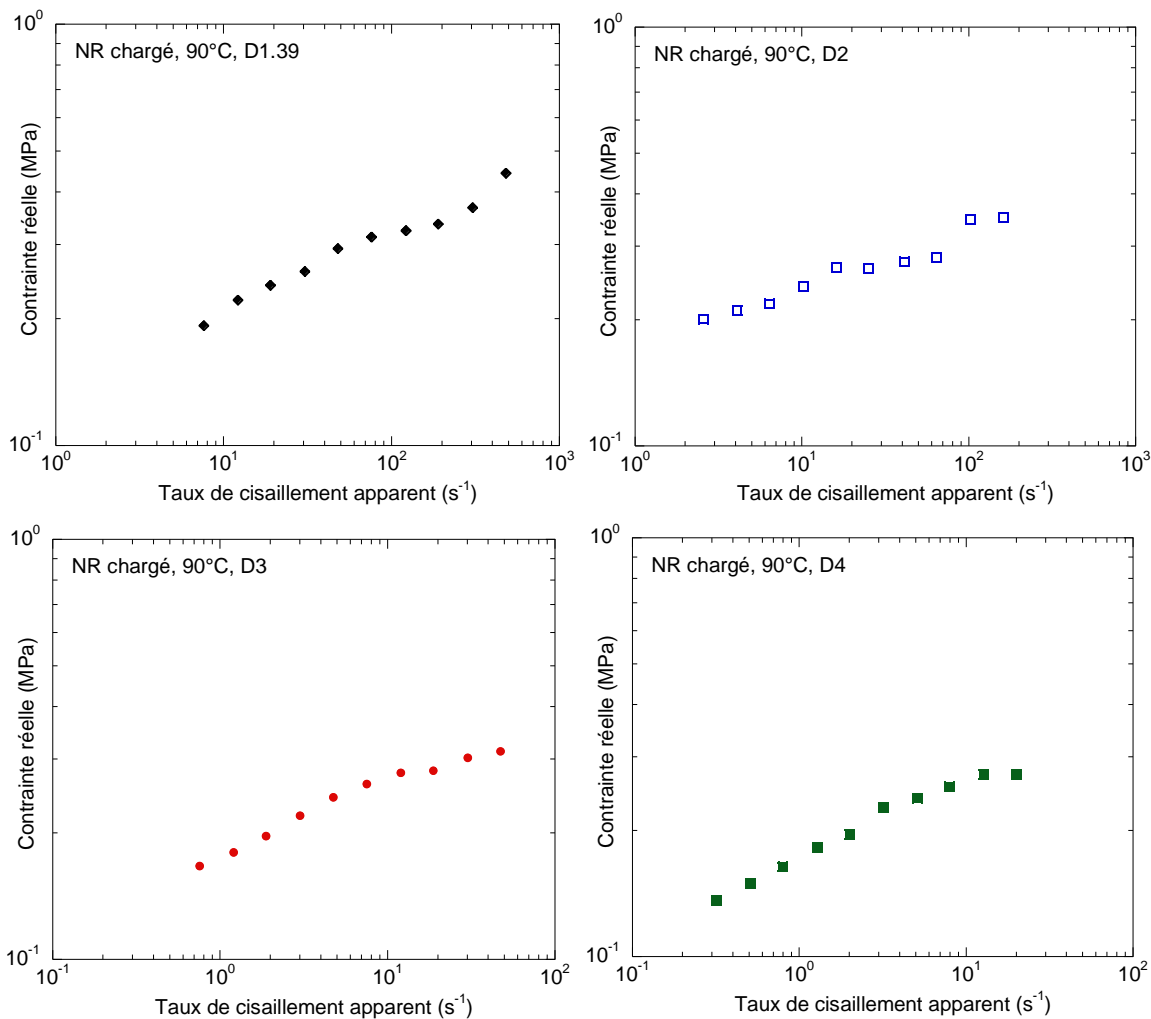


Fig. IV.17. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$)

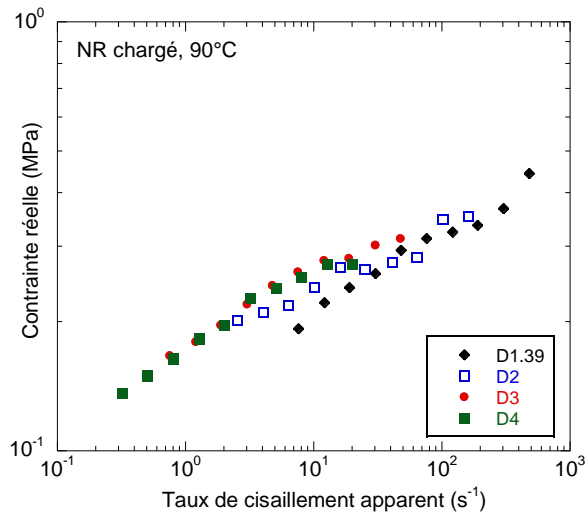


Fig.IV.18. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$)

On retrouve le comportement en deux parties (avec et sans rhéodurcissement), observé dans le cas du NR pur, uniquement pour le diamètre de 1,39 mm. La figure IV.18 montre que la superposition de tous les diamètres n'est pas très bonne et que les diamètres de 1,39 mm et de 2 mm se trouvent décalés sur toute la gamme des taux de cisaillement balayée. On peut alors se demander si ce décalage n'est pas un effet d'un glissement du matériau à la paroi. Les diamètres de 1,39 mm, de 2 mm et de 3 mm étant classés par ordre croissant (Fig.IV.19), nous appliquons la méthode de Mooney (1931) (Fig.IV.20).

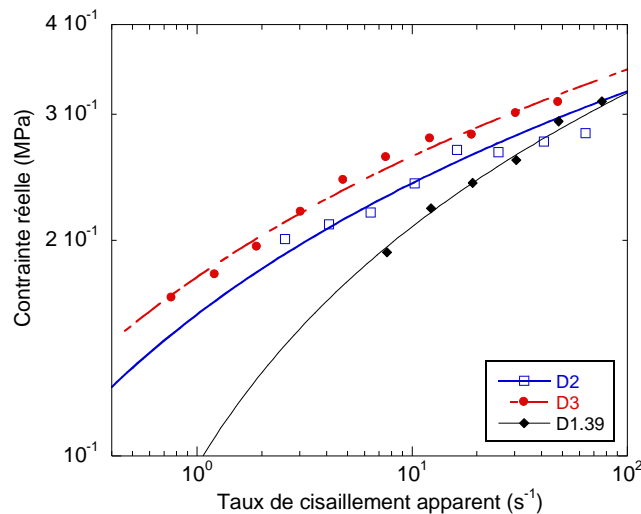


Fig.IV.19. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les diamètres de 3, 2 et 1,398 mm (zoom sur les faibles taux de cisaillement, NR chargé, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$)

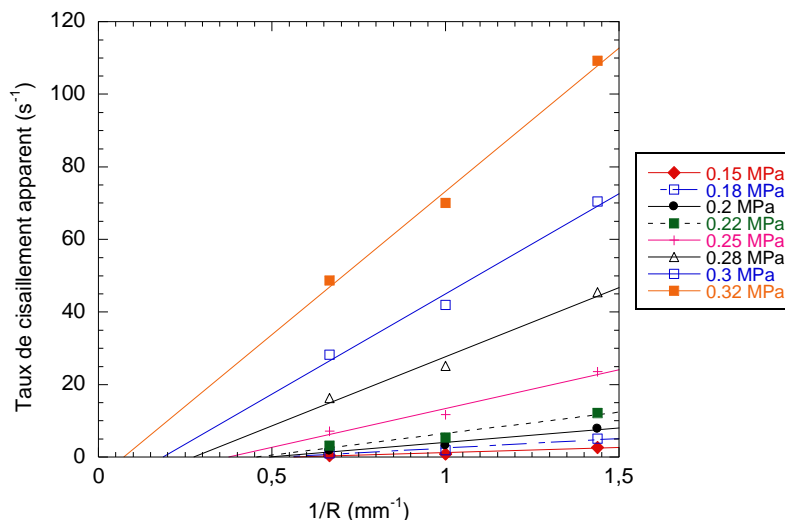


Fig.IV.20. Application de la méthode de Mooney (NR chargé, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$)

On constate ici que la méthode de Mooney n'est pas applicable (ordonnées à l'origine négatives). Nous appliquons alors les méthodes de Geiger (1989) (Fig.IV.21.a) et de Wiegrefe (1991) (Fig.IV.21.b).

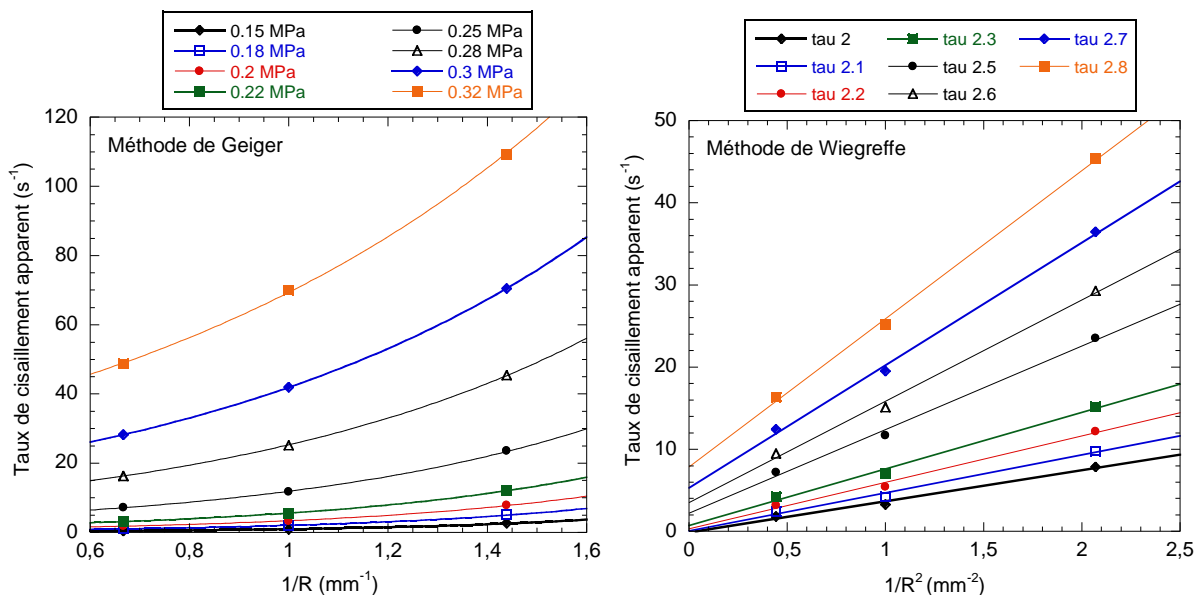


Fig.IV.21. a. Application de la méthode de Geiger, b. Application de la méthode de Wiegrefe (NR chargé, $T^\circ = 90^\circ\text{C}$)

On remarque que les lissages sont bons (régressions supérieures ou égales à 0,999), nous pouvons donc en déduire les évolutions des vitesses de glissement obtenues avec ces deux méthodes (Fig.IV.22).

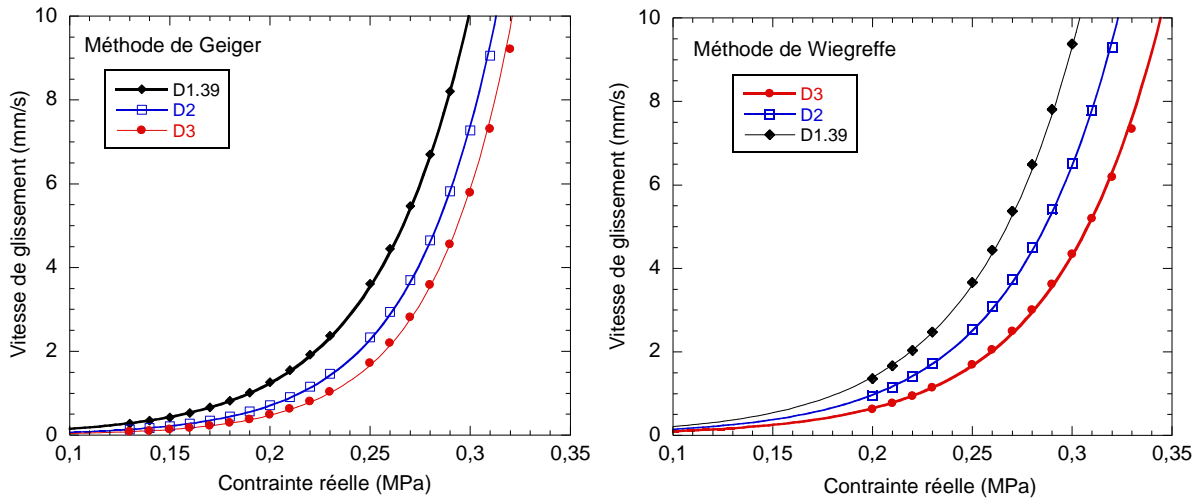


Fig.IV.22. a. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte, obtenue par la méthode de Geiger, b. Evolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte, obtenue par la méthode de Wiegrefe (NR chargé, $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$)

On remarque que l'effet du diamètre sur la vitesse de glissement est moins important avec la méthode de Geiger qu'avec la méthode de Wiegrefe. Rappelons ici qu'une dépendance de la vitesse de glissement avec le diamètre est difficile à utiliser dans un modèle d'écoulement. La comparaison des vitesses de glissement, à diamètre fixé, obtenues avec les deux méthodes montre qu'elles sont très peu différentes (Fig.IV.23). Si l'on se place à une contrainte inférieure à 0,3 MPa, la vitesse de glissement, selon le diamètre, est inférieure ou égale à 8 mm/s.

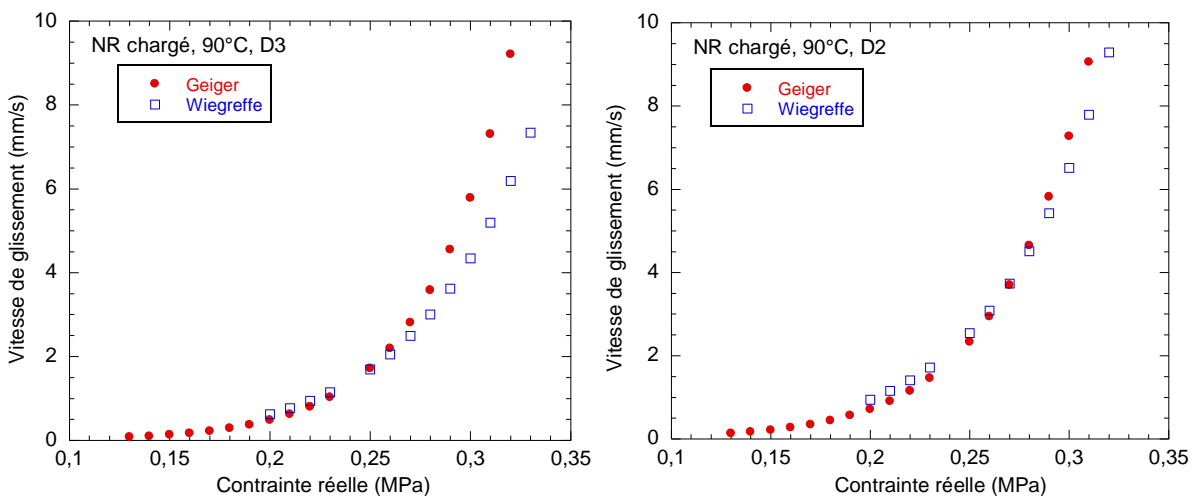


Fig.IV.23. a. Comparaison de l'évolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte obtenues avec les méthodes de Geiger et de Wiegrefe pour le diamètre de 3 mm, b. Comparaison de l'évolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte obtenues avec les méthodes de Geiger et de Wiegrefe pour le diamètre de 2 mm (NR chargé, $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$)

On peut alors se demander, à ce stade, dans quelle proportion ce glissement influence-t-il sur la courbe de viscosité. Pour ce faire, nous allons comparer les courbes de viscosité « avec » et sans glissement. La courbe de viscosité sans glissement est déterminée à l'aide de la courbe d'écoulement (évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) sans glissement déduite à l'aide du dépouillement de Geiger (Fig.IV.24.a et b).

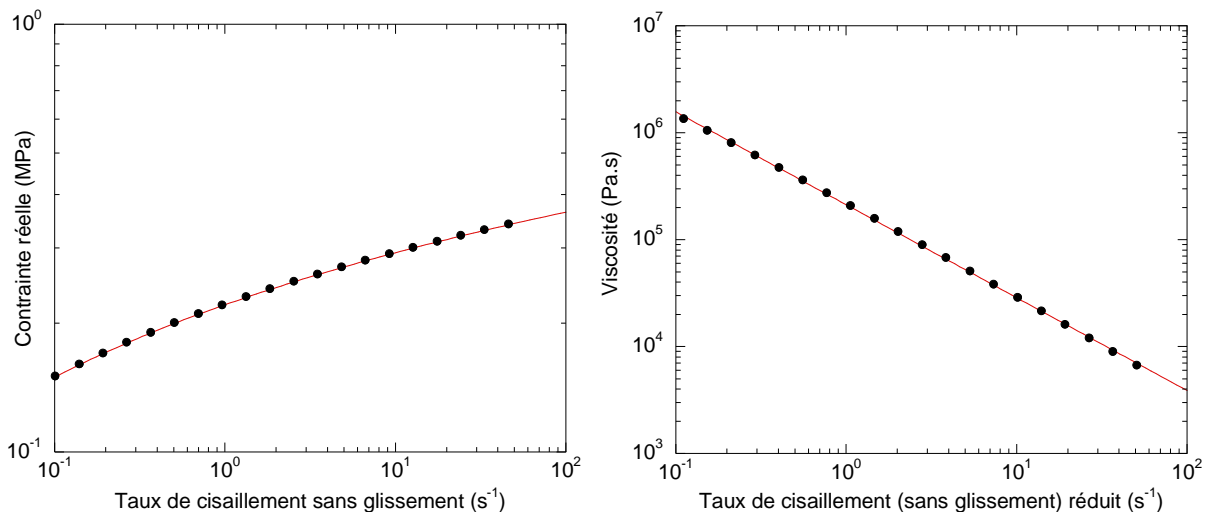


Fig.IV.24. a. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement sans glissement, b. Courbe de viscosité sans glissement (NR chargé, $T^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$)

Concernant la courbe de viscosité « avec glissement », pour laquelle le phénomène de glissement n’est pas pris en compte, nous effectuons un dépouillement classique à l’aide de la superposition des diamètres de 3, 2 et 1,39 mm. Les courbes de viscosité « avec » et sans glissement (Fig.IV.25) sont très proches. Nous pouvons donc conclure que la non prise en compte d’un phénomène de glissement à la température de 90°C n’a pas trop d’incidence sur la courbe de viscosité.

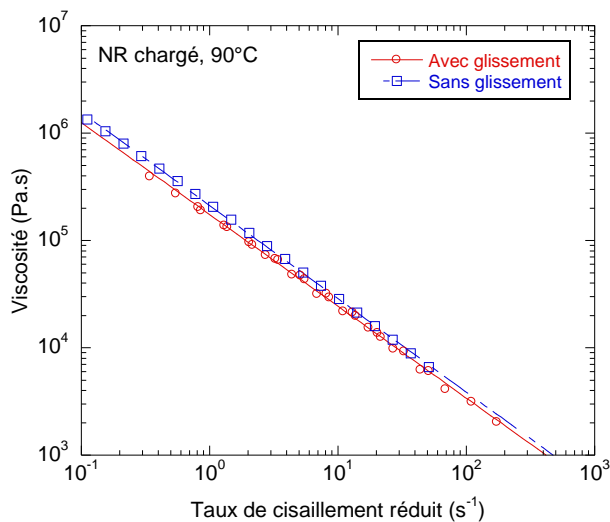


Fig.IV.25. Courbes de viscosité avec et sans glissement (NR chargé, 90°C)

Par lissage à l’aide d’une loi puissance, on obtient les valeurs suivantes pour la consistance et l’indice de pseudoplasticité (Tableau IV.1):

Viscosité	m	K (Pa.s ^m)
Sans glissement	0,131	$2,1 \cdot 10^5$
Avec glissement	0,145	$1,75 \cdot 10^5$

Tableau IV.1. Valeurs des indices de pseudoplasticité et de consistance pour les lissages en loi puissance des courbes de viscosité avec et sans glissement (NR chargé, 70°C)

IV.1.2.1.b. Température de 70°C

Les valeurs de pression pour les différents diamètres et rapports L/D sont en Annexe IV.5.1.

Le rhéodurcissement est visible sur les courbes de pressions pour le L/D nul pour tous les diamètres testés et pour le rapport L/D de 4 dans le cas des diamètres de 4 et 5 mm (Fig.IV.26). De plus, dans certains cas, une augmentation rapide de la pression a eu lieu jusqu'à dépassement de la capacité du capteur de pression, à une valeur de 80 MPa, provoquant un arrêt de sécurité du mouvement du piston d'injection. Dans ce cas, aucune valeur de pression n'a pu être obtenue. Cette cessation d'écoulement, indiquée par un trait vertical sur les figures IV.26, semble se passer pour un taux de cisaillement d'autant plus petit que la filière est longue. Ceci est en accord avec les observations faites par Folt (1971, b).

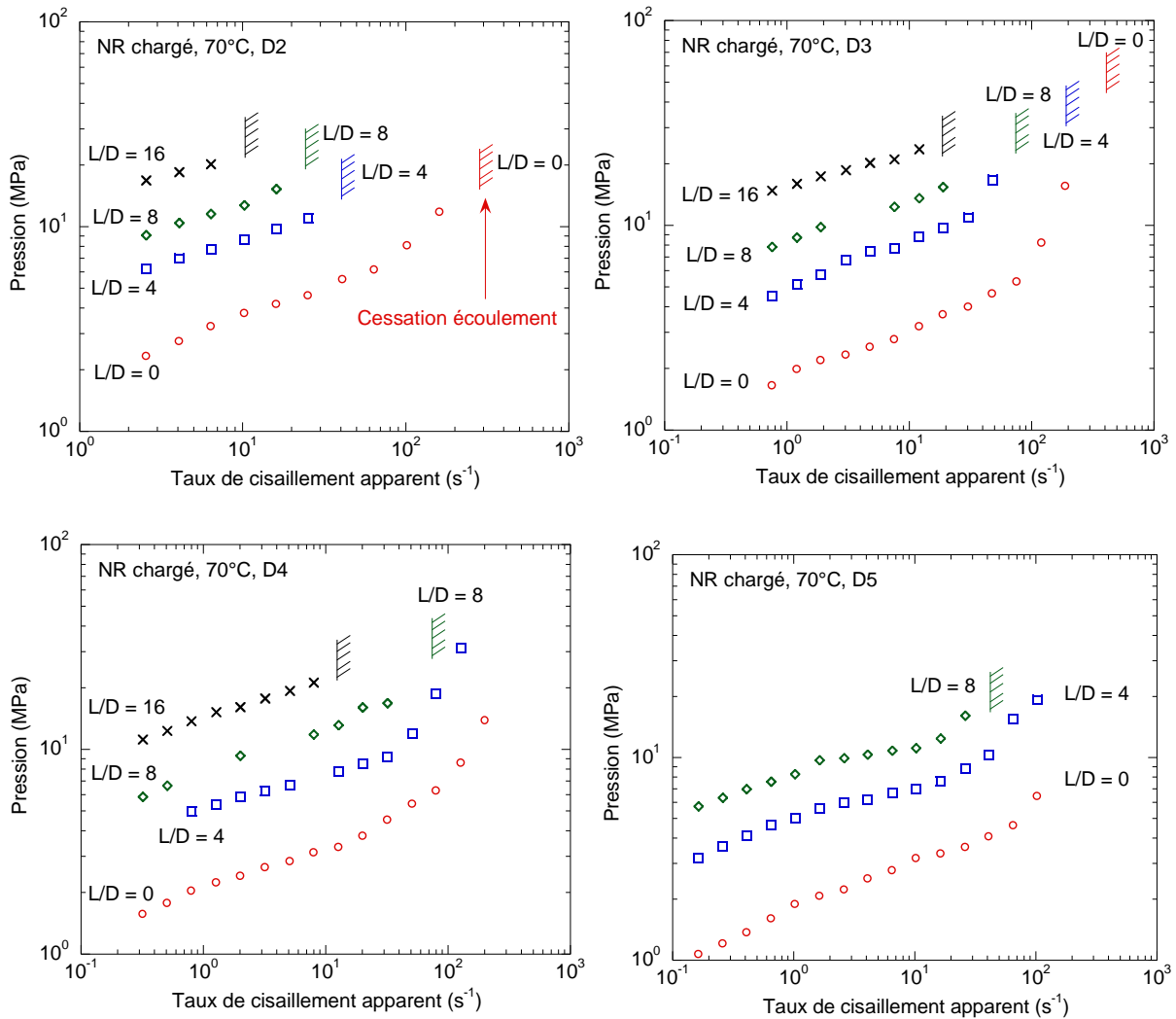


Fig. IV.26 Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D aux différents diamètres (NR chargé, T°=70°C)

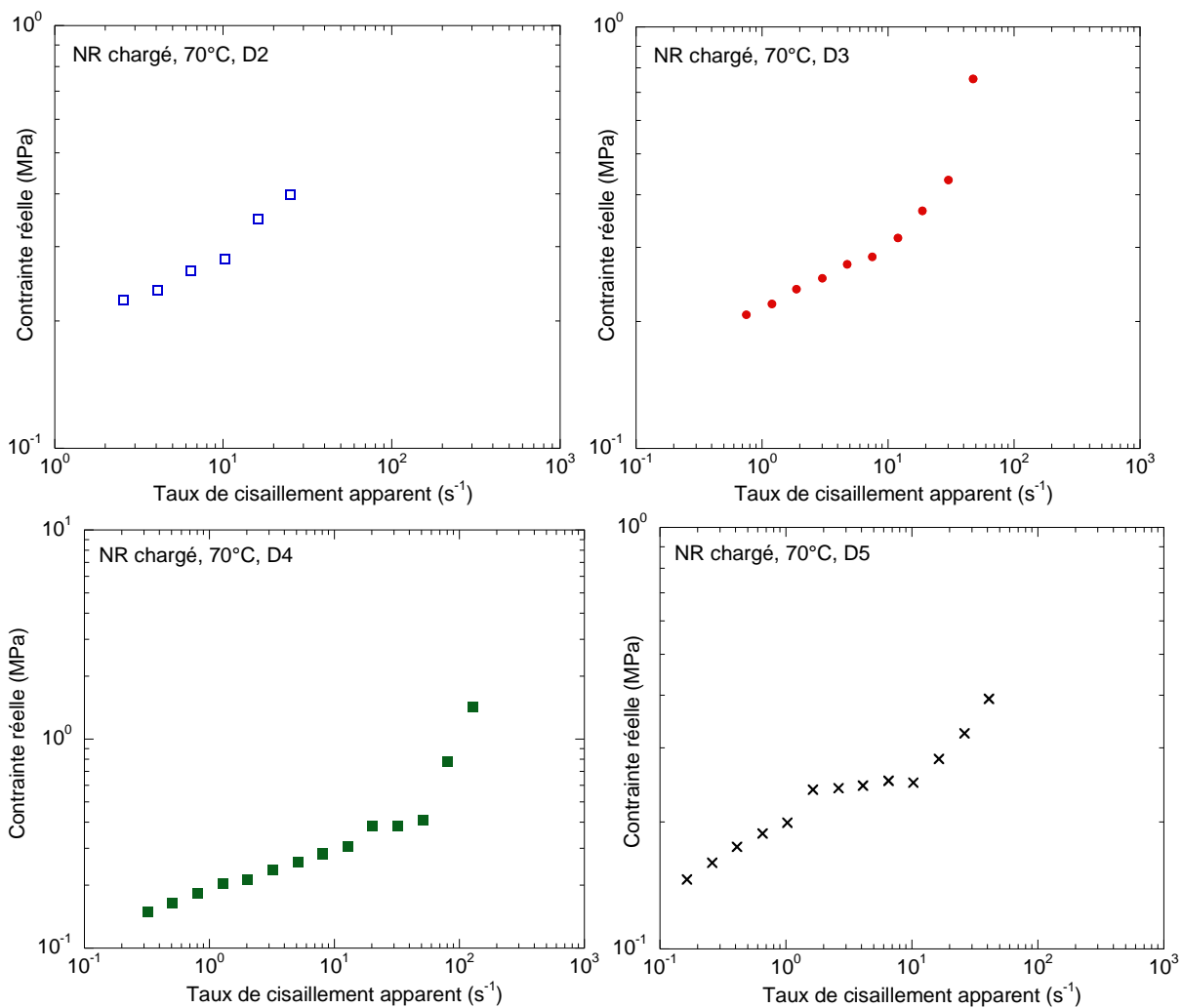


Fig.IV.27. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé, $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$)

On note la présence des deux parties (avec et sans rhéodurcissement) pour tous les diamètres (Fig.IV.27). La superposition des diamètres est satisfaisante (Fig.IV.28) et ce, quel que soit le diamètre.

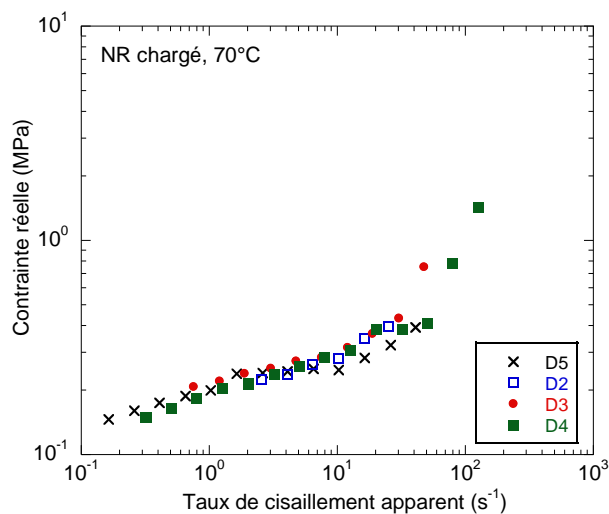


Fig.IV.28. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour les différents diamètres (NR chargé, $T^{\circ} = 70^{\circ}\text{C}$)

IV.1.2.1.c. Température de 50°C

De fortes instabilités de la pression ont été observées lors de la caractérisation. Notons que, pour le rapport L/D de 8, un seul point est obtenu, les signaux de pression aux autres taux de cisaillement n'étant pas suffisamment stables pour déterminer une valeur de pression. Ces instabilités sont vraisemblablement dues au rhéodurcissement qui semble avoir lieu dès les faibles taux de cisaillement pour la température de 50°C (Fig.IV.29).

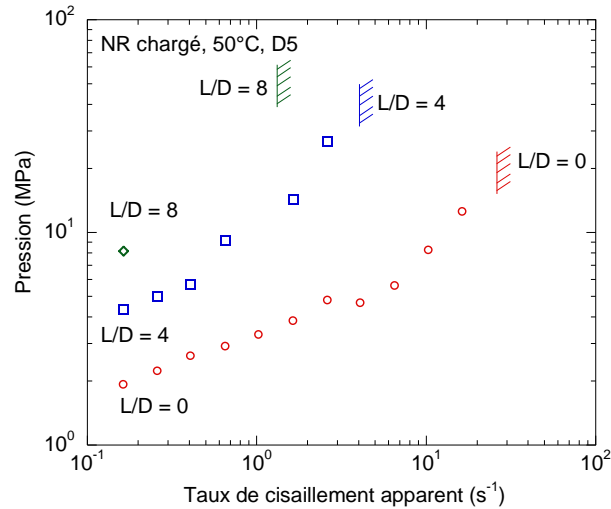


Fig. IV.29. Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différents rapports L/D pour le diamètre de 5 mm (NR chargé, $T^{\circ}=50^{\circ}\text{C}$)

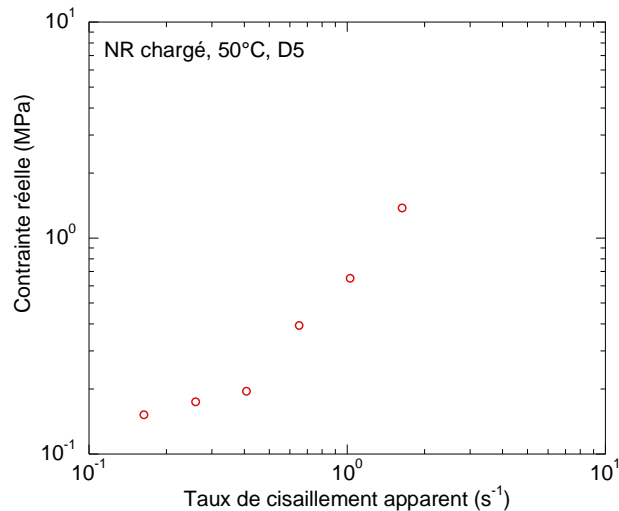


Fig.IV.30. Evolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour le diamètre de 5 mm (NR chargé, $T^{\circ} = 50^{\circ}\text{C}$)

On observe bien ici que le phénomène de cristallisation sous contrainte se met en place pour des taux de cisaillements d'autant plus faibles que la température est basse.

IV.1.2.2 Etude de l'effet de la température

L'effet de la température est aussi étudié dans le cas du NR chargé. Les courbes de contraintes pour les différents diamètres aux trois températures sont reportées à la figure IV.31. Comme dans le cas du NR pur, les courbes de contraintes sont peu distinctes les unes des autres. Cependant, contrairement au NR pur, la caractérisation à 50°C semble ici être valide.

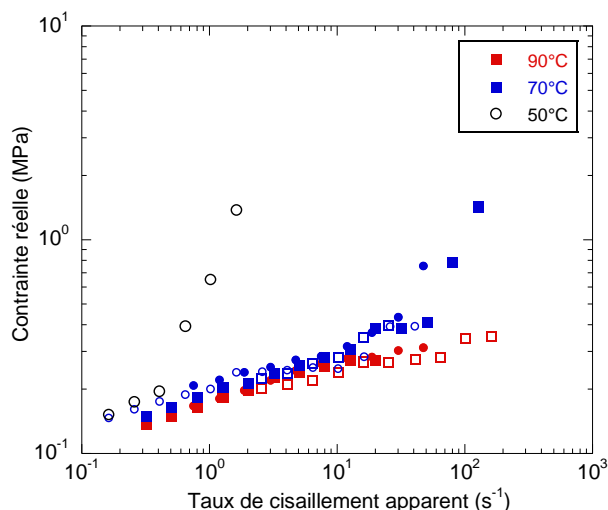


Fig.IV.31. Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent pour les différentes températures d'essai (NR chargé) (symboles : \circ = D5, \blacksquare = D4, \bullet = D3, \square = D2)

Comme pour le NR pur, une superposition temps-température est réalisée afin d'obtenir le comportement thermodépendant. La courbe à la température de 70°C est de nouveau celle prise comme courbe de référence. Cependant, contrairement au NR pur pour lequel la superposition temps-température s'est appliquée aussi bien avant qu'après rhéodurcissement, nous pouvons voir ici (Fig.IV.31), que la superposition temps-température ne pourra clairement pas s'appliquer à la partie avec rhéodurcissement. C'est pourquoi, il n'est appliqué qu'à la partie sans rhéodurcissement (Fig.IV.32).

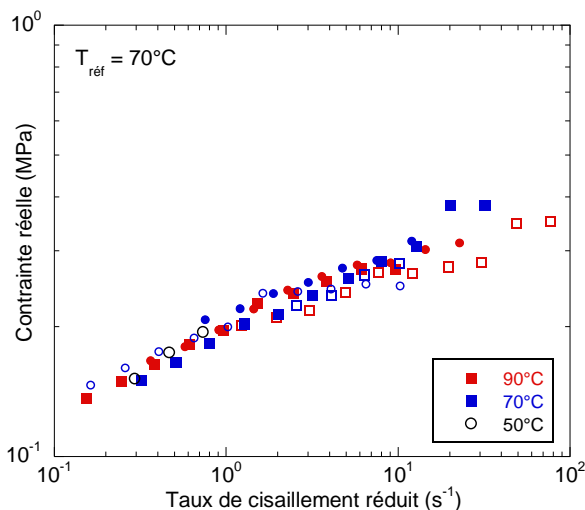


Fig.IV.32. Principe de superposition temps-température appliqué aux courbes d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (NR chargé, $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$) (symboles : \circ = D5, \blacksquare = D4, \bullet = D3, \square = D2)

On remarque que la superposition est moins bonne et avec une dispersion plus grande, comparée à celle obtenue pour le NR pur. De plus, les données à hauts taux de cisaillements pour les températures de 90°C et de 70°C ne se superposent pas très bien.

Les valeurs des coefficients de glissement issus de la superposition temps-température sont indiquées au Tableau IV.2 :

Température (°C)	Facteur de glissement a_T
90	0,48
70	1
50	1,8

Tableau IV.2. Valeurs du coefficient de glissement (a_T) pour les différentes températures d'essai

De même que pour le NR pur, la thermodépendance du coefficient de glissement peut s'exprimer au travers d'une loi d'Arrhénius, ce qui nous permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation. On obtient une valeur de 32 000 J/mol pour l'énergie d'activation. Dimier (2003), pour un mélange NR chargé à 23% en masse en noir de carbone, obtient une énergie d'activation de 49 415 J/mol.

IV.1.2.3 Courbe de viscosité

La courbe maîtresse de la figure IV.32 nous sert, tout comme pour le NR pur, à déterminer le comportement visqueux du NR chargé. Une loi puissance est utilisée pour le lissage des données expérimentales (Fig.IV.33).

On obtient ici $m = 0,157$ et $K = 196\ 000\ \text{Pa}\cdot\text{s}^m$. Dimier (2003), pour un NR chargé contenant de la cire polyéthylène, obtient des valeurs d'indice de pseudoplasticité et de consistance de, respectivement, 0,125 et 43 636 $\text{Pa}\cdot\text{s}^m$. Pour un NR chargé à 20% en volume en noir de carbone, White et al. (1987), pour une caractérisation à 100°C, obtiennent des valeurs de 0,2 et 108 000 $\text{Pa}\cdot\text{s}^m$ respectivement pour l'indice de pseudoplasticité et la consistance.

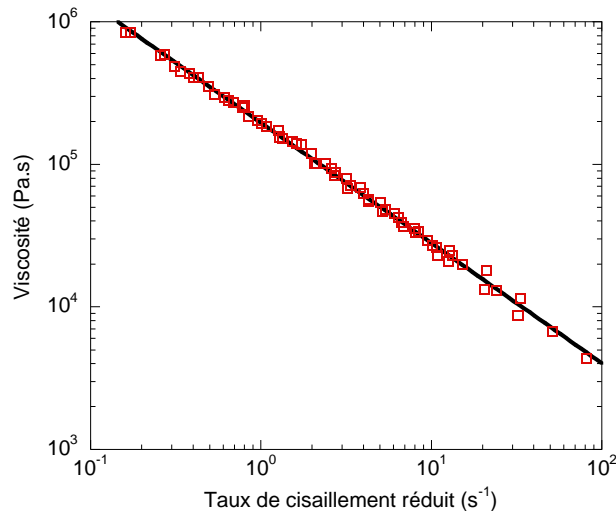


Fig.IV.33. Courbe de viscosité à 70°C (obtenue avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance (NR chargé)

IV.2. Etude du rhéodurcissement

Dans cette partie, nous étudions le phénomène de rhéodurcissement. Nous faisons d'abord quelques observations quant à ce phénomène et nous intéressons ensuite au dépouillement des données relatives au rhéodurcissement, le but étant de proposer une méthode de dépouillement de ces données.

IV.2.1. Observations du phénomène

Comme dit plus haut, le rhéodurcissement observé pour le caoutchouc naturel n'est autre que la mise en place d'un phénomène de cristallisation sous contrainte. Ce phénomène se traduit, lors des essais en rhéométrie capillaire, par une augmentation importante et très rapide de la pression (Fig.IV.34).

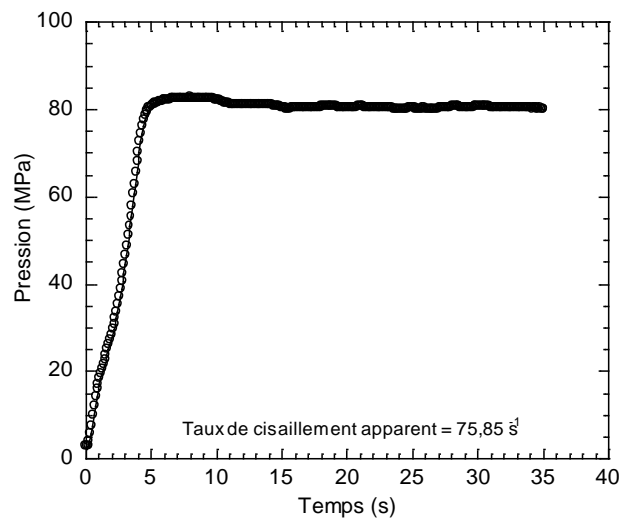


Fig.IV.34. Phénomène de rhéodurcissement observé sur la courbe d'évolution de la pression en fonction du temps ($D3$, $L/D = 8$, 70°C , NR chargé)

Une étude relative à la réversibilité de ce phénomène a été effectuée à la température de 70°C , pour le diamètre de 2 mm et un rapport L/D de 8. Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs fois le cycle suivant :

- Mesure de la pression pendant 100 s pour une vitesse d'injection du piston central de 0,063 mm/s, ce qui équivaut à un taux de cisaillement de 161 s^{-1} (étape 1),
- Mesure de la pression pendant 100 s pour une vitesse d'injection du piston central de 0,1 mm/s, soit à un taux de cisaillement de 256 s^{-1} (étape 2),
- Phase de relaxation pendant 300 s. Pendant cette phase, le piston est arrêté (étape 3).

Voici les résultats obtenus (Fig.IV.35) :

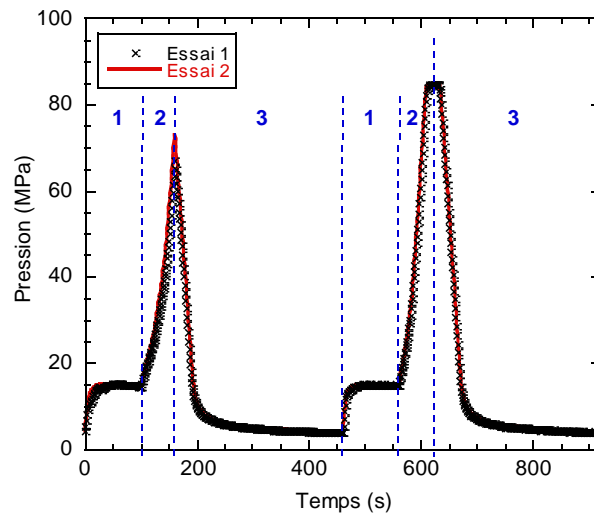


Fig.IV.35. Etude de la réversibilité du phénomène de rhéodurcissement (70°C, D2, L/D = 8, NR chargé)

On observe que le phénomène est répétable et réversible. En effet, en laissant un temps de relaxation, le phénomène de cristallisation disparaît et on retrouve alors le niveau de pression obtenu auparavant au taux de cisaillement pour lequel le phénomène n'a pas lieu.

Afin de juger de la rapidité ou non de cette réversibilité du phénomène de cristallisation sous contrainte, différents temps de relaxation ont été testés dans ce cas (entre 300 et 10 s). Même pour un temps de relaxation court (10 s), une réversibilité du phénomène a été observée. Cette réversibilité très rapide du phénomène est donc un point bloquant pour la réalisation de mesures post-extrusion (DSC, RX...) qui auraient permis de quantifier ce phénomène.

Le rhéodurcissement est aussi visible sur les courbes d'écoulement. On peut alors s'interroger sur la méthode de dépouillement à mettre en œuvre en présence de ce phénomène. Dans la littérature, les auteurs dépouillent leurs données sur toute la gamme des taux de cisaillement balayée et obtiennent alors une courbe de viscosité (apparente) non monotone (cf. Chapitre I, Fig.I.40). Ce dépouillement peut être remis en question. En effet, le dépouillement des données de rhéométrie capillaire suppose que le milieu est homogène. Cette hypothèse n'est pas respectée lorsque le matériau cristallise. Le dépouillement en termes de viscosité apparente n'est donc pas valide. C'est pourquoi nous allons tenter de mettre en place une méthode de dépouillement des données relatives au rhéodurcissement.

IV.2.2. Méthode de dépouillement

Concernant le développement du phénomène de cristallisation, on peut penser que ce dernier se développe au niveau des parois du capillaire, là où le taux de cisaillement est le plus important (Hadinata et al., 2006 ; Tanner et al., 2009) . En considérant que cette couche (partiellement) cristalline présente une viscosité bien plus élevée que le matériau non cristallisé, cette couche peut être considérée comme une zone solide. Ainsi, lors de l'apparition de ce phénomène, le rayon du capillaire disponible à l'écoulement du matériau serait égal au rayon du capillaire réduit de l'épaisseur de cette couche. Deux hypothèses peuvent être faites concernant le développement de la cristallisation dans le capillaire :

- Hypothèse 1 : La cristallisation se développe sur une épaisseur constante tout le long du capillaire, formant ainsi une couche solide uniforme aux parois du capillaire (Fig.IV.36).

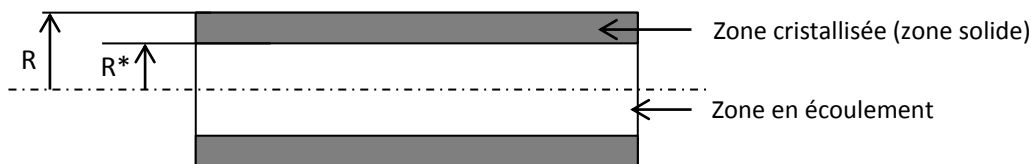


Fig.IV.36. Schéma représentatif du développement de la cristallisation dans un capillaire

Cette hypothèse est une hypothèse simplificatrice pour le calcul du rayon R^* , mais ne représente pas correctement le développement du phénomène. En effet, le matériau étant transporté de l'entrée vers la sortie, la cinétique de cristallisation implique que R^* diminue vers l'aval. Si la cinétique était suffisamment rapide pour faire croître R^* uniformément, on observerait une augmentation abrupte de la pression passé un certain taux de cisaillement, ce qui n'est pas le cas. Selon le modèle de cristallisation développé par Tanner et al. (2009), la cristallisation ne se développe pas selon une épaisseur constante dans le capillaire, mais selon une épaisseur variable, faiblement croissante vers la sortie (Fig.IV.37) lorsque la cinétique de cristallisation est suffisamment lente. Ceci nous amène à l'hypothèse 2.

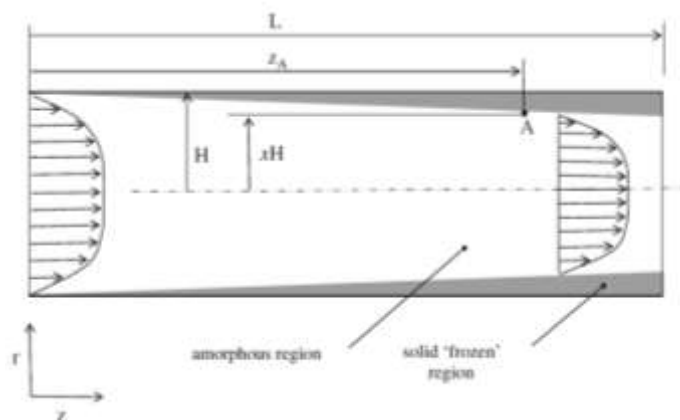


Fig.IV.37. Développement de la cristallisation dans un tube (Tanner et al., 2009)

- Hypothèse 2 : Toutes les hypothèses liées au dépouillement des mesures de rhéométrie capillaire sont faites ici :
 - Écoulement incompressible, isotherme et établi : l'écoulement n'est pas complètement isotherme, les élastomères étant des matériaux s'auto-échauffant beaucoup,
 - Produit homogène : le produit n'est pas homogène lorsque l'on cristallise, mais on peut considérer qu'il se décompose en une partie solide immobile (au-delà de R^*) et une partie homogène en écoulement (en deçà de R^*),
 - Pas de glissement à la paroi : cette hypothèse peut ne pas être respectée, les élastomères montrant un phénomène de glissement aux parois des outillages. On considèrera néanmoins que la couche solide ne glisse pas,
 - Pas d'influence de la pression sur la viscosité.

L'expression du gradient de pression dans un tube (écoulement de Poiseuille tube) pour un fluide obéissant à une loi puissance est (Eq.IV.3) :

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{2K}{R^{*3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q \right)^m \quad (\text{Eq.IV.3})$$

avec

$$R^* = R \left(1 - \frac{z}{L^*}\right) \quad (\text{Eq.IV.4})$$

En tenant compte de l'étude de Tanner et al. (2009), qui suppose une faible cristallisation, la couche cristallisée se développe sous forme conique de longueur L^* , extrapolée après la sortie du capillaire, située à la distance L de la base du cône. On peut alors décrire le phénomène à l'aide du schéma suivant :

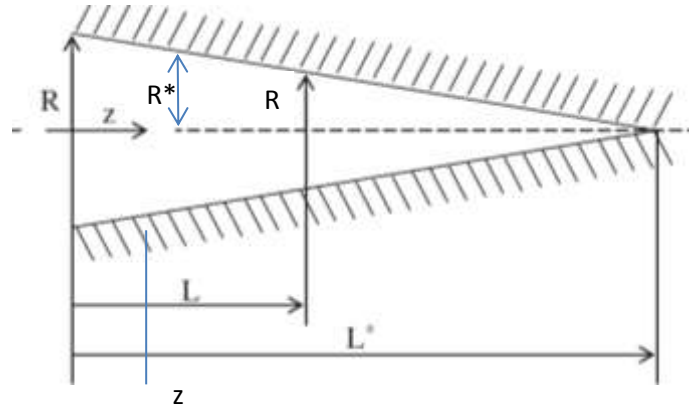


Fig.IV.38. Modèle de développement de la cristallisation dans un tube (Tanner et al., 2009)

En injectant (Eq.IV.4) dans (Eq.IV.3), on obtient :

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{2K}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \left(1 - \frac{z}{L^*}\right)^{-(3m+1)} \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Soit, après intégration selon la variable z :

$$p(z) = \frac{2K}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \frac{L^*}{3m} \left[\left(1 - \frac{L}{L^*}\right)^{-3m} - \left(1 - \frac{z}{L^*}\right)^{-3m} \right] \quad (\text{Eq.IV.6})$$

Soit en $z = 0$, qui correspond à la pression mesurée :

$$p(0) = \frac{2K}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \frac{L^*}{3m} \left[\left(1 - \frac{L}{L^*}\right)^{-3m} - 1 \right] \quad (\text{Eq.IV.7})$$

Si L/L^* est petit, le développement limité de l'équation IV.7 donne :

$$p(0) = \frac{2KL}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m \left[1 + \frac{3m+1}{2} \frac{L}{L^*} \right] \quad (\text{Eq.IV.8})$$

Nous nous intéressons tout d'abord au lissage des données (évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent) sans rhéodurcissement. Cette évolution est donnée dans le modèle par le terme suivant :

$$\frac{2KL}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m+1}{m\pi} Q\right)^m$$

Afin de prendre en compte les effets d'entrée, comme dans la correction de Bagley, un dL est ajouté à la longueur L . L'expression précédente utilisée pour le lissage des données sans rhéodurcissement est donc :

$$\frac{2K(L + dL)}{R^{3m+1}} \left(\frac{3m + 1}{m\pi} Q \right)^m$$

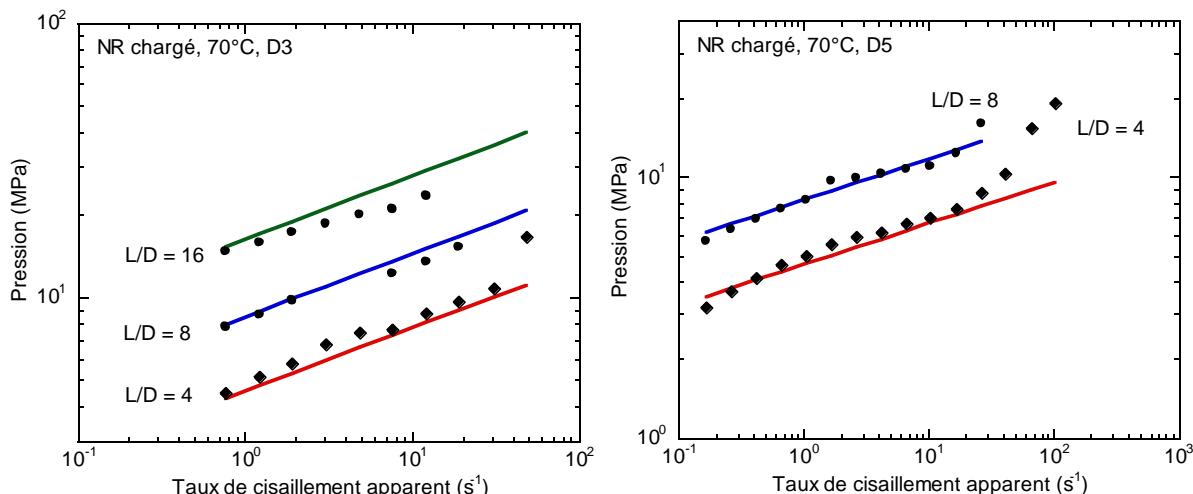


Fig.IV.39. Lissage des données expérimentales avec le modèle sans rhéodurcissement (NR chargé, 70°C) : a. Diamètre 3 mm, b. Diamètre 5 mm (Symboles pleins = données expérimentales, Traits pleins = modèle)

Les données expérimentales n'obéissant pas exactement à des lois puissances, on observe un léger écart avec le modèle. Cependant, le modèle représente de façon correcte l'évolution de la pression en fonction du taux de cisaillement apparent. Voyons maintenant si le modèle lisse de façon acceptable les données dans la partie rhéodurcie. Pour cela, nous nous servons de l'équation IV.8, le L^* permettant de définir la longueur du capillaire pour laquelle l'écoulement n'est plus théoriquement possible. Cette longueur varie donc avec le taux de cisaillement et devient d'autant plus petite que le rhéodurcissement est important, soit que le taux de cisaillement est élevé.

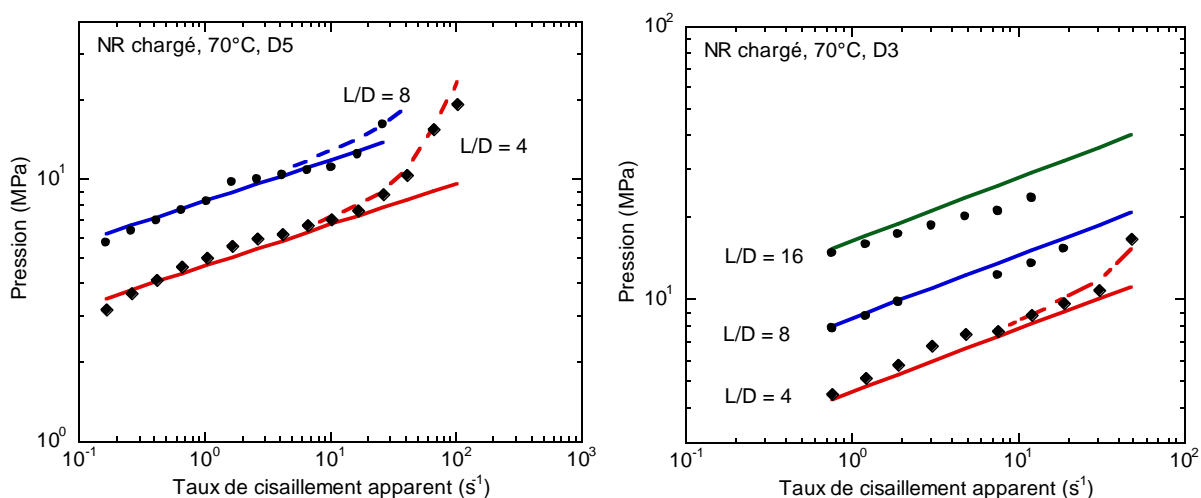


Fig.IV.40. Lissage des données expérimentales avec le modèle complet (NR chargé, 70°C) : a. Diamètre 3 mm, b. Diamètre 5 mm (Symboles pleins = données expérimentales, Traits pleins = modèle sans rhéodurcissement, Traits pointillés = modèle avec rhéodurcissement)

Voici les valeurs de L^* obtenues pour les diamètres de 3 et 5 mm :

Diamètre 5 mm			Diamètre 3 mm	
Taux de cisaillement apparent (s^{-1})	$L^*(mm)$		Taux de cisaillement apparent (s^{-1})	$L^* (L/D = 4) (mm)$
	L/D = 4	L/D = 8		
4,1		800	7,58	200
6,55	400	500	12,13	150
10,32	300	400	18,95	100
16,38	200	300	30,32	75
26,2	150	200	47,76	40
40,94	80	120		
65,5	48			
103,2	36			

Tableau IV.3. Valeurs de L^* en fonction du taux de cisaillement pour les diamètres de 5 et 3 mm

On remarque que le modèle permet un bon lissage des données de la partie avec rhéodurcissement (Fig.IV.40). La longueur L^* diminue avec le taux de cisaillement et s'approche de la longueur L du capillaire lorsque l'on s'approche du dernier point obtenu avant cessation d'écoulement (Tableau IV.3).

En se référant aux travaux de Hadinata et al. (2006), on remarque que la cristallisation induite par l'écoulement, dans une expérience de Couette, se caractérise par une diminution du temps de cristallisation avec la vitesse de cisaillement. Plus précisément, les auteurs identifient un temps caractéristique (temps pour lequel la contrainte de cisaillement est doublée par rapport à la contrainte initiale) de la forme :

$$t_{on} = \frac{t_{on,q}}{1 + [\beta(\dot{\gamma}t_{on,q}^{0,5})]^n} \quad (\text{Eq.IV.9})$$

avec $t_{on,q}$ le temps caractéristique pour lequel la cristallisation commence, $\beta = 0,3s^{0,5}$ et $n = 1$.

Comme $n=1$ et que les vitesses de cisaillement sont grandes, on s'attend donc à ce que le temps caractéristique de cristallisation t_{on} diminue en $\dot{\gamma}^{-1}$. On trace alors la courbe d'évolution de L^*/R en fonction du taux de cisaillement apparent (Fig.IV.41). Sous l'hypothèse que la vitesse de cisaillement à la paroi ne varie que peu le long du cône de longueur L^* , on voit que L^*/R , qui est la tangente de l'angle de la couche solide (Fig.IV.38), est aussi le rapport entre le temps de cristallisation en sortie et le temps de séjour. C'est donc une grandeur caractéristique qui a le même sens physique que le temps défini par Hadinata et al. (2006).

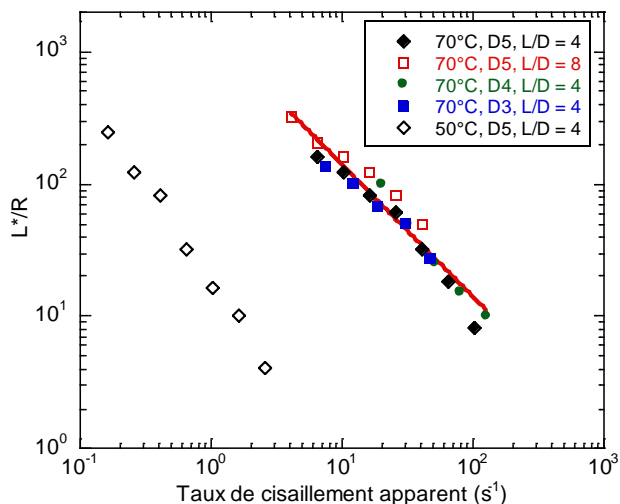


Fig.IV.41. Evolution du rapport L^*/R en fonction du taux de cisaillement (NR chargé)

On voit sur la figure IV.41 que ce temps obéit très sensiblement à une loi en $\dot{\gamma}^{-1}$, comme l’ont montré Hadinata et al. (2006). L’hypothèse d’une cristallisation induite par écoulement et la formation d’une couche solide est donc consolidée. Le même argument est retrouvé en traçant L/L^* , épaisseur relative de la couche solide, en fonction du taux de cisaillement apparent, qui croît bien en $\dot{\gamma}^{+1}$ (Fig.IV.42).

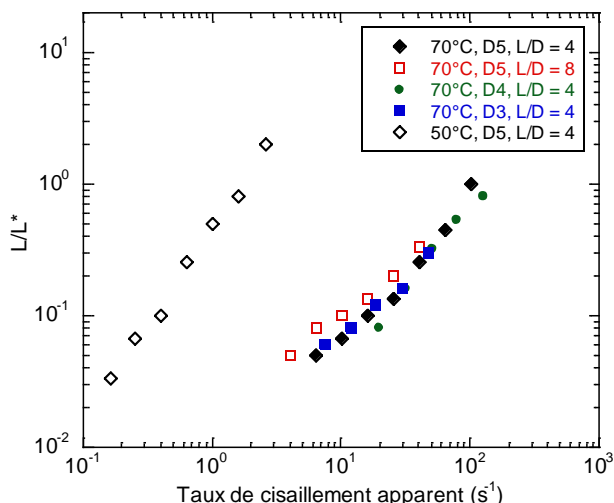


Fig.IV.42. Evolution du rapport L/L^* en fonction du taux de cisaillement (NR chargé)

L’utilisation du modèle de Tanner et al. (2009) a permis de mettre en évidence l’existence d’un temps caractéristique de cristallisation, diminué par la vitesse de cisaillement, tout comme Hadinata et al. (2006) l’avaient observé en écoulement de Couette pour un polybutadiène. La compréhension de ce phénomène pourrait être améliorée par des mesures plus systématiques, des mesures en écoulement homogène (écoulement de Couette) ou des mesures optiques en filière plate.

Notons que la même étude a été menée sur le NR pur, cependant aucune trace d’une cinétique simple pour ce matériau n’a été observée. Des mesures complémentaires pourraient permettre de comprendre les différences avec le NR chargé, qui font que le NR pur n’obéit pas aux mêmes cinétiques de cristallisation que le NR chargé.

IV.3. Comparaison rhéologique du NR pur et chargé - Discussion

On compare tout d'abord les courbes de contraintes en se limitant au domaine inférieur au rhéodurcissement (Fig.IV.43.a). Ensuite sont comparées les courbes de viscosités obtenues pour les deux matériaux (Fig.IV.43.b).

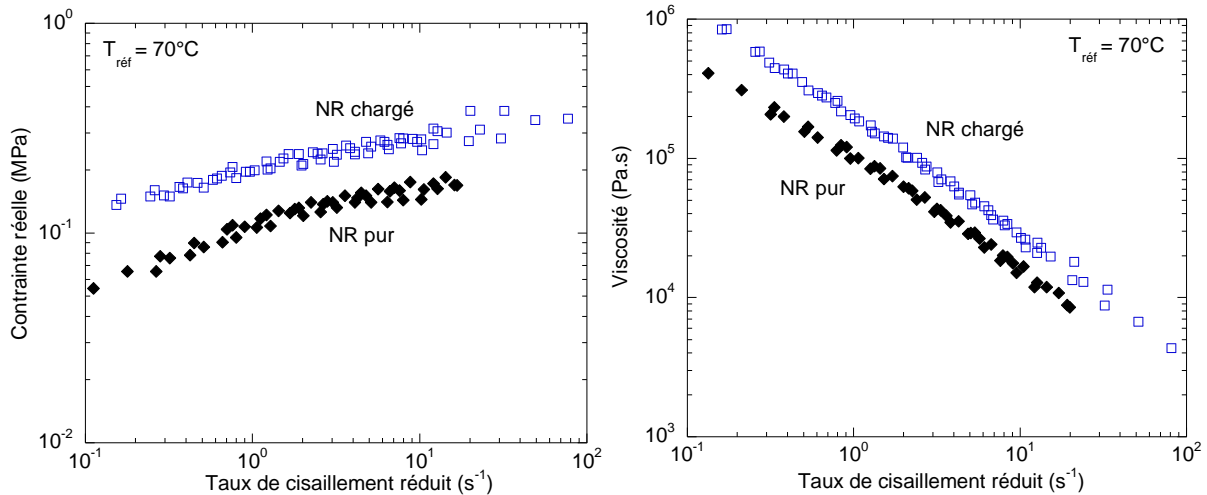


Fig.IV.43. a. Comparaison des courbes maitresses du NR pur et chargé, b. Comparaison des courbes de viscosités du NR pur et chargé (obtenues avec la superposition temps-température) et ajustement en loi puissance

Les niveaux de contraintes sont plus élevés pour le NR chargé comparé au NR pur et la viscosité augmente bien lorsque l'on charge le matériau.

Tout comme pour le SBR, on cherche à définir une loi générale d'évolution de la viscosité. Une superposition temps-taux de charges est réalisée. On effectue un glissement de la courbe de viscosité du NR chargé sur celle du NR pur, prise alors comme courbe de référence. Les deux types de glissement, réalisés pour le SBR, peuvent être ici aussi réalisés.

Pour rappel, le premier glissement consiste à multiplier le taux de cisaillement réel par un facteur a_ϕ et à diviser la viscosité par ce même facteur. On choisit la courbe du NR pur comme courbe de référence. Une bonne superposition est obtenue pour une valeur de a_ϕ égale à 25 (Fig.IV.44.a). Le deuxième glissement consiste, quant à lui, à multiplier le taux de cisaillement réel par le facteur $\left(\frac{a_\phi}{1-\phi}\right)^{1/2}$ et à diviser la viscosité par le facteur a_ϕ . Les courbes de viscosité se superposent bien pour des valeurs d'empilement maximal ϕ_{max} de 0,23 et une valeur de 0,55 pour le produit $[\eta]\phi_{max}$ (Fig.IV.44.b). On obtient donc une valeur de 2,4 pour la viscosité intrinsèque, ce qui est proche de la valeur théorique de 2,5. La valeur d'empilement maximal est de nouveau proche de celle trouvée par Merlin (2012). Notons que ces valeurs sont assez proches des valeurs trouvées dans le cas du SBR ($\phi_{max}=0,26$ et $[\eta]\phi_{max}=0,65$).

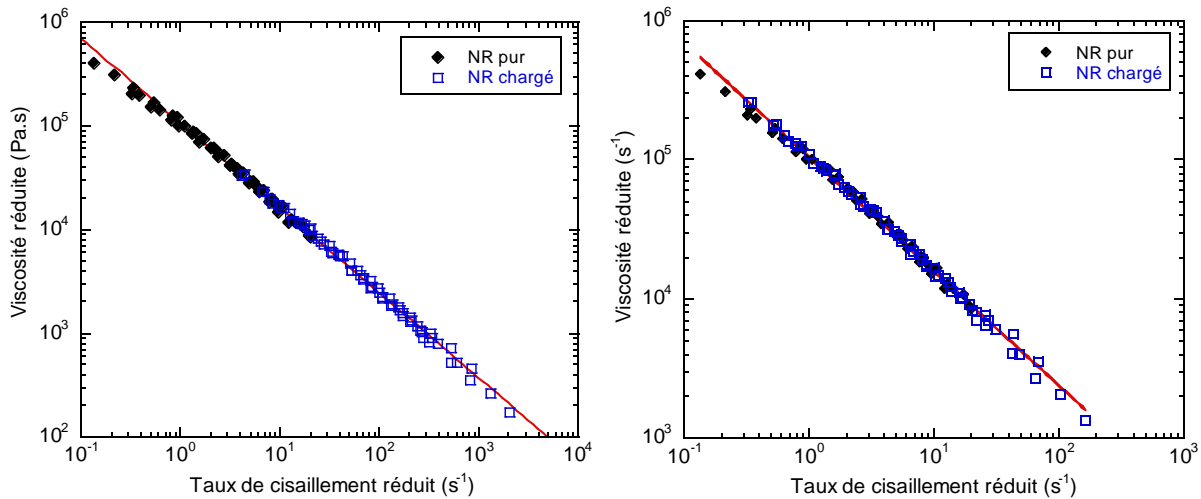


Fig.IV.44. a. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit obtenue avec le glissement simple (courbe de référence : NR pur) ; b. Courbe maîtresse d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit obtenue avec le deuxième glissement (courbe de référence : NR pur)

En lissant les courbes de viscosité par une loi de type puissance, on obtient des valeurs de l'indice de pseudoplasticité respectivement de 0,18 pour le premier glissement (Fig.IV.44.a) et de 0,179 pour le deuxième glissement (Fig.IV.44.b), soit des valeurs très proches.

On peut alors, comme il l'a été effectué pour le SBR, définir une loi de viscosité générale de la forme suivante :

$$\eta = K(a_T a_\phi)^m \left(a_T \left(\frac{a_\phi}{1-\phi} \right)^{1/2} \dot{\gamma} \right)^{m-1} \quad (\text{Eq.IV.10})$$

avec $a_\phi = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\eta]\phi_{max}}$ et $a_T(T) = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$ (Eq.IV.11 & 12)

où :

$$\begin{array}{lll} K = 100\,000 \text{ J/mol} & \phi_{max} = 23\% & E = 54\,000 \text{ J/mol}, \\ m = 0,216 & [\eta] = 2,4 & R = 8,314 \text{ J/K/mol}, \\ & & T_{ref} = 343 \text{ K}. \end{array}$$

De même que pour le SBR, cette loi n'est valable que s'il y a une indépendance des effets de charge et de température, ce qui resterait à vérifier.

IV.4. Conclusion

Une caractérisation rhéologique d'un NR pur et d'un NR chargé en noir de carbone (33% en masse) a été réalisée en rhéométrie capillaire, dans la gamme de température de 90°C à 50°C. La courbe d'écoulement des matériaux présente une première partie sans rhéodurcissement, suivie par une deuxième partie montrant l'existence d'un rhéodurcissement.

Pour le NR pur ainsi que pour le NR chargé, la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement peut être définie par une loi puissance pour la gamme des taux de cisaillements inférieurs à celui de l'apparition du rhéodurcissement. Notons que le taux de cisaillement de cette apparition reste souvent difficile à définir exactement et l'on peut, dans la plupart des cas, définir plutôt une zone de taux de cisaillements pour lequel le phénomène a lieu.

Une étude concernant ce rhéodurcissement a été effectuée. L'utilisation d'un modèle proposé dans la littérature a permis de mettre en évidence l'existence d'un temps caractéristique de cristallisation, qui diminue avec la vitesse de cisaillement. Cependant, la compréhension de ce phénomène pourrait être améliorée par des mesures plus systématiques, des mesures en écoulement homogène (écoulement de Couette) ou des mesures optiques en filière plate. Notons que le NR pur ne semble pas obéir à la même cinétique que celle du NR chargé. Des mesures complémentaires pourraient permettre de comprendre pourquoi.

La réalisation de superpositions temps-température permet d'obtenir le comportement du matériau, et donc de définir la loi de comportement, sur une plus large gamme de taux de cisaillement. Le dépouillement des données de la première partie (sans rhéodurcissement) permet l'obtention de la courbe de viscosité et la détermination des paramètres des lois rhéologiques choisies. Pour le NR pur, comme pour le NR chargé, une loi de type puissance permet une bonne corrélation avec les données expérimentales. Ces lois rhéologiques, une fois déterminées, peuvent permettre ensuite la prédiction du comportement de ces matériaux à plus basse température, pour peu que de nouveaux phénomènes n'interviennent pas pour perturber ce comportement. Le phénomène de cristallisation sous contrainte étant d'autant plus important avec la diminution de la température. Une loi de viscosité générale a aussi pu être proposée.